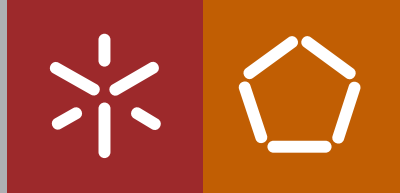


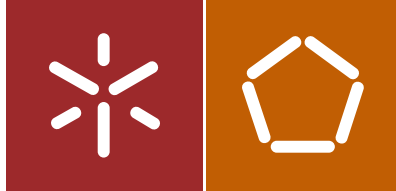


Fabio Alexandre Pereira Scacchetti

Desenvolvimento de um tecido
multifuncional por acabamento para
utilização em vestuário desportivo.

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Fabio Alexandre Pereira Scacchetti

Desenvolvimento de um tecido
multifuncional por acabamento para
utilização em vestuário desportivo.

Tese de Doutoramento
Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Graça M. B. Soares


DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, de abril de 2017

Nome completo: Fabio Alexandre Pereira Scacchetti

Assinatura:  _____

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Dulcinéia (in memoriam) e Pedro.

À minha esposa Natalia.

À minha filha Filipa.

Agradecimentos

“One of these days, I'm gonna sit down and write a long letter to all the good friends I've known and I'm gonna try and thank them all for the good times together. Though so apart we've grown”

Neil Young

Este trabalho representa a conclusão de um ciclo profissional e pessoal que só foi possível em virtude da colaboração, apoio e incentivo de muitas pessoas. Gostaria de agradecer todos aqueles que de alguma umas formas contribuíram para a concretização deste projeto.

À minha orientadora Professora Doutora Graça M B Soares, pela dedicação incondicional ao trabalho, pela disponibilidade, conselhos e amizade. Por todo zelo, exigência e rigor ao longo da investigação, fundamentais para realização do trabalho.

À Universidade do Minho e em especial aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Têxtil pela colaboração directa e indirecta ao longo destes anos durante o desenvolvimento do trabalho.

Um agradecimento a toda minha família pelo apoio, incentivo e compreensão ao longo desta caminhada, em especial a minha esposa Natalia e filha Filipa, presente especial de Guimarães.

Agradecimento aos órgãos:

Ao CNPq-Brasil (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil) com a bolsa do programa Ciência sem Fronteiras, processo 233550/2014-3.

À Fundação Araucária (Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná) por meio da CP20/2013, Programa de Doutorado em Engenharia Têxtil em Parceria com Instituição Estrangeira (Uminho/UEM/UTFPR).

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), e Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação (DIRPPG).

Sumário

Desenvolvimento de um tecido multifuncional por acabamento para utilização em vestuário desportivo

O desenvolvimento de materiais com múltiplas funcionalidades é um imperativo de mercado que coloca novos desafios ao processamento têxtil. Seja qual for a aplicação, o objetivo é sempre alcançar produtos com o melhor desempenho em função dos requisitos pretendidos, otimizando o processo de fabrico, de forma a simplificá-lo, tornando-o economicamente viável e sustentável.

O presente estudo focou-se na avaliação da combinação de processos de acabamento para conferir propriedades termorreguladoras e ação antimicrobiana a tecidos de algodão a ser aplicados em vestuário para desporto. Para tal, foram utilizadas microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM) combinadas com diferentes agentes antimicrobianos. Numa primeira fase, foi avaliada a conjugação das mPCM com óleo de tomilho encapsulado em monoclorotriazinil- β -ciclodextrina (MCT- β -CD). Posteriormente, as mPCM foram aplicadas com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), no sentido de acrescentar às propriedades anteriores o efeito de autolimpeza, aproveitando a ação fotocatalítica destas nanopartículas. Por fim, foi estudada a aplicação das mPCM associada a partículas de quitosano com zeólitas dopadas com prata (CS-SZ). Para isso, procedeu-se primeiro à síntese deste novo composto usando um processo de reticulação iónica com trifosfato de sódio (TPP). Depois de convenientemente caracterizadas, estas partículas foram aplicadas e o desempenho do processo comparado com o da aplicação das zeólitas dopadas com prata (SZ) e SZ aplicadas após incorporação num filme de quitosano.

Os tecidos resultantes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termografia de infravermelho (IR), microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDX) e difração de raios X. Foi ainda determinado o ângulo de contacto e estudado o comportamento electrocinético das partículas, a capacidade fotocatalítica

do TiO₂ e a liberação controlada do óleo de tomilho. Todas as amostras foram analisadas no que se referia à atividade antimicrobiana, quer contra bactérias quer contra fungos. Determinaram-se as respectivas concentrações mínimas inibitórias (CMI) e as concentrações mínimas letais (CML). Para concluir, fez-se a avaliação de propriedades estacionárias relacionadas com conforto térmico para os materiais desenvolvidos pelas diferentes estratégias de acabamento, comparando as amostras em termos do desempenho apresentado no que se referia à condutividade térmica, à resistência térmica e à absorvidade térmica. Analisaram-se ainda as propriedades de gestão de humidade destes tecidos, medindo a permeabilidade ao ar e a permeabilidade ao vapor de água que apresentavam.

Os resultados permitiram verificar que conjugando microcápsulas de PCMs e MCT-β-CD, aplicadas no mesmo banho e impregnando depois os materiais acabados com óleo de tomilho, como um agente ativo modelo, eram obtidos tecidos de algodão que combinam propriedades de termorregulação com atividade antimicrobiana contra *S. aureus*, *E. coli*, *T. rubrum*, *P. aeruginosa* e *C. albicans*. Por seu lado, por acabamento com TiO₂ NP e mPCMs obteve-se um tecido de algodão com termorregulação, autolimpeza e ação bacteriostática contra *S. aureus*, *E. coli* e *C. albicans*. Os melhores resultados requeriam um processo de aplicação em duas fases. Em alternativa, a aplicação do compósito de quitosano com zeólitas sintetizado resultou em tecidos de algodão com atividade antimicrobiana contra *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* e *T. rubrum*, mas a aplicação de zeólitas com prata sozinhas ou com o filme de quitosano apenas conferiram atividade contra *S. aureus* e *T. rubrum*. Contudo, qualquer destes acabamentos, quando conjugado com mPCM, conferiu ao material conforto térmico.

Globalmente, o trabalho realizado permitiu definir diferentes estratégias de funcionalização por processos de acabamento, facilmente implementáveis industrialmente, que permitem obter tecidos de algodão com propriedades antibacterianas e antifúngicas, frescos e respiráveis, adequados à confeção de vestuário desportivo.

Palavras-chave: Algodão; Acabamento multifuncional; Antimicrobiano; Termorregulação.

Abstract

Development of a multifunctional fabric through finishing for use in sportswear.

The development of materials with multiple functionalities is a market imperative that places new challenges in textile processing. Whatever the application, the goal is to achieve always the best performance in accordance with the desired requirements, optimizing the manufacturing process in order to simplify it, making it economically viable and sustainable.

The present study focused on the evaluation of the combination of finishing processes to provide both thermoregulatory properties and antimicrobial action to cotton fabrics to be applied in sports clothing. For that purpose, microcapsules of phase change materials (mPCM) were used combined with different antimicrobial agents. In a first moment, the conjugation of the mPCM with the thyme oil encapsulated in monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin (MCT- β -CD) was evaluated. Subsequently, the mPCM were applied with nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2), in order to add to the previously mentioned properties the self-cleaning effect, taking advantage of the photocatalytic action of these nanoparticles. Finally, the application of the mPCM associated with chitosan particles with silver doped zeolites (CS-SZ) was studied. Accordingly, in a first moment it was performed the synthesis of this novel compound using an ionic crosslinking process with sodium triphosphate (TPP). After being suitably characterized, these particles were applied and the process performance was compared with the process performance of the application of the zeolites doped with silver (SZ) and SZ applied after incorporation into a chitosan film.

The resulting fabrics were characterized with resource to infrared spectroscopy (FTIR -ATR), differential scanning calorimetry (DSC), infrared thermography (IR), scanning electron microscopy (SEM/EDS) and X-ray diffraction. It was also determined the contact angle and studied the electrokinetic behaviour of the particles, the photocatalytic capacity of TiO_2 and the controlled release of thyme oil. All samples were analysed for antimicrobial activity against both bacteria and

fungi. It was determined their minimum inhibitory concentrations (MIC) as well as their minimal lethal concentrations (MLC). To conclude, it was made the evaluation of stationary properties related to thermal comfort for the materials developed through the different finishing strategies, comparing the samples in terms of the performance presented with respect to thermal conductivity, thermal resistance and thermal absorptivity. Similarly, the humidity management properties of these fabrics were also analysed, through the measurement of the air permeability and the water vapor permeability of these fabrics.

The results allowed to verify that by conjugating microcapsules of PCM with MCT- β -CD, applied in the same bath, and, then, impregnating the finished materials with thyme oil, as a model active agent, were obtained cotton fabrics combining thermoregulation properties with antimicrobial activity against *S. aureus*, *E. coli*, *T. rubrum*, *P. aeruginosa* and *C. albicans*. On the other hand, through the finishing with TiO₂ NP and mPCM it was obtained a cotton fabric with thermoregulation, self-cleaning and bacteriostatic action against *S. aureus*, *E. coli* and *C. albicans*. The results showed that the best application process was obtained with a finishing process in two steps. Alternatively, the application of the chitosan composite with synthesized zeolites resulted in cotton fabrics with antimicrobial activity against *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* and *T. rubrum*, however, the application of silver zeolites, alone or with the chitosan film, provided activity only against *S. aureus* e *T. rubrum*. Nevertheless, any of these finishes, when conjugated with the mPCM, provided thermal comfort to the material.

In a global way, the work performed allowed to define different functionalization strategies through finishing processes, easily implemented at the industrial level, which allow to obtain cotton fabrics with antibacterial and antifungal properties, fresh and breathable, suitable for the manufacture of sportswear.

Keywords: Cotton; Multifunctional finishing; Antimicrobial; Thermoregulation.

Preâmbulo

Enquadramento

As exigências do mercado e a crescente competitividade no setor têxtil têm contribuído para o aparecimento de uma nova classe de materiais têxteis, ditos funcionais, com elevado valor acrescentado. Estes diferenciam-se dos materiais têxteis tradicionais essencialmente pela sua capacidade de resposta às solicitações de desempenho a que são submetidos e pelo elevado nível de conforto que proporcionam aos seus utilizadores. Assim, podemos hoje encontrar produtos têxteis com propriedades antimicrobianas, cosméticas, ignífugas, anti-UV, hidrofílicas, hidrofóbicas, repelentes a agentes químicos e com elevado nível de desempenho mecânico. Esta evolução tem contribuído para melhorar os níveis de satisfação dos consumidores, tanto no que se refere aos produtos de uso comum, vestuário e têxteis-lar, como a outros de maior exigência técnica, onde se inclui o vestuário desportivo e de proteção. Têm permitido também que os materiais têxteis passem a ser utilizados em áreas relacionadas com a medicina, a engenharia civil, a aeronáutica, setores onde os têxteis tradicionais apresentavam reduzida penetração e onde hoje assumem já um papel de alguma relevância.

Atualmente, o segmento do vestuário desportivo, direcionado para atletas de alto desempenho, representa um mercado de elevado potencial. Tem sido explorado por empresas do setor que investem no desenvolvimento de produtos que permitam melhorar os níveis de desempenho dos atletas. Frequentemente, a inovação introduzida relaciona-se com o nível de conforto que lhes proporciona no decorrer da atividade física, resultado da utilização de materiais leves e com uma adequada gestão da humidade e temperatura. Algumas modalidades desportivas já utilizam vestuário de maior desempenho enquanto outras ainda discutem a sua introdução de forma oficial. Assim, na natação usam-se “super” equipamentos que diminuem o atrito e permitem ao atleta deslizar na água a maior velocidade, no futebol e no ténis usam-se equipamentos mais leves e

com melhor gestão de humidade e nos desportos motorizados utilizam-se em fatos que prevelegiam segurança com maior conforto do utilizador.

De entre as práticas desportivas tradicionais, destacam-se as artes marciais, historicamente ligadas ao universo dos guerreiros e religiosos de muitas culturas. Com o passar do tempo, foram sendo adotadas como práticas que integram a cultura corporal, com apelo desportivo e emocional. Sendo o vestuário indicativo do estilo do utilizador, os equipamentos utilizados na prática de artes marciais, vulgarmente designados por kimonos, fornecem informações sobre a origem do praticante, técnicas de luta mais utilizadas e estratégias de combate adotadas. Todavia, a função dos kimonos pode ir muito além da expressão da identidade dos seus utilizadores. Os kimonos destinados às práticas de artes marciais com maior utilização são usualmente produzidos a partir de tecidos em 100% algodão. Tradicionalmente, estes tecidos devem ser pesados, com massas por unidade de superfície na ordem de 800 g/m², sendo no entanto possível encontrar produtos deste género com outras densidades. As metodologias adotadas na sua confecção levam em consideração o desporto e a modalidade praticados, considerando também os tamanhos e a posição para aplicações de logotipos, por *patches*, bordados e *silks*. Assim, a diferenciação entre os vários tipos de kimono atualmente comercializados assenta essencialmente nas suas características estéticas. As tecnologias utilizadas na produção dos tecidos usados na sua confeção são na sua essência tradicionais, verificando-se uma reduzida utilização de tecnologias diferenciadoras que permitam melhor desempenho funcional. Mas, à semelhança do atleta de outras modalidades, também o de artes marciais poderá beneficiar com o uso de um kimono mais ergonómico e feito com material mais confortável, que proporcione um ambiente mais fresco e sem transpiração excessiva ou maus odores.

A funcionalização de materiais têxteis resulta da incorporação de agentes químicos nas fibras. Esta adição pode ser feita antes dos processos de extrusão das fibras e filamentos no caso das fibras artificiais e sintéticas ou através da realização de operações de acabamento convencionais ou inovadores. Pode ainda ser obtida através da produção de estruturas complexas de fios, tecidos, malhas, não tecidos e compósitos.

A funcionalização por acabamento químico convencional é maioritariamente realizada através de processos de impregnação com secagem e termofixação posterior. Naturalmente que as propriedades a modificar estão relacionadas com o tipo de fibra, os materiais utilizados e o propósito de utilização do produto têxtil.

No caso dos tecidos de algodão para utilização em artes marciais importa dar atenção a acabamentos que confirmam maior conforto térmico e melhor desempenho em termos de facilidade de limpeza e higienização sem, contudo, descaracterizar os tecidos regulamentados para a prática da modalidade.

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um tecido multifuncional, destinado à confecção de vestuário desportivo usado na prática de artes marciais.

O tecido base utilizado é composto por fibras 100% algodão, possui elevado peso por unidade de superfície e apresenta características similares aos materiais habitualmente utilizados na produção de fatos destinados à prática das modalidades de *Judô* e *Jiu-Jitsu*. A sua funcionalização foi obtida através da realização de operações de acabamento, concebidas com a finalidade de dotar o material de propriedades antimicrobianas que permitam reduzir o desenvolvimento e proliferação de microrganismos e obter melhorias ao nível do conforto térmico percepcionado pelo utilizador durante a prática de artes marciais. Procurou-se, desta forma, desenvolver um novo produto, capaz de complementar a oferta atualmente existente neste nicho de mercado, incorporando no tecido base novas funcionalidades que tornam a sua utilização mais apelativa para o consumidor e em função disso, permitem aumentar consideravelmente o seu valor acrescentado.

Objetivos Específicos

Como objetivos específicos neste trabalho, assinalam-se:

- Identificar e selecionar os reagentes a aplicar no substrato têxtil no decurso das operações de acabamentos, tendo em vista a obtenção dos comportamentos esperados. Prestou-se, neste caso, especial atenção aos materiais de mudança de fase (PCMs) e aos agentes antimicrobianos, avaliando as suas propriedades e identificando aqueles que melhor poderiam contribuir para a obtenção dos efeitos desejados.
- Desenvolvimento e otimização dos processos de aplicação individualizada de cada um dos reagentes previamente selecionados.
- Desenvolvimento e otimização de um processo de aplicação simultânea dos vários reagentes de acabamentos selecionados, conjugando numa única operação a obtenção dos efeitos pretendidos.

- Caracterização dos materiais desenvolvidos (usando, entre outras técnicas, SEM/EDS, DSC, FTIR, ângulo de contacto e termografia por infravermelho) e avaliação do respetivo desempenho, de acordo com os testes normalizados mais adequados. A avaliação de desempenho focou-se essencialmente nas propriedades termorreguladoras (entalpia dos PCMs aplicados aos materiais), nas propriedades relacionadas com conforto (condutividade térmica; resistência térmica e absorvidade térmica), na gestão de humidade (permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao ar) e nas propriedades antimicrobianas do substrato.
- Avaliação da durabilidade dos acabamentos, nomeadamente no que se refere à solidez à lavagem doméstica e industrial e à fricção a seco.

Estrutura da Tese

A tese está organizada de forma a facilitar a leitura, conforme a seguir se apresenta:

O **Capítulo I** é dedicado à Introdução Geral do trabalho e considera o estado da arte no que se refere a aspectos teóricos fundamentais ao desenvolvimento do trabalho. Assim, analisam-se criticamente os trabalhos de investigação relacionados com a utilização de materiais de mudança de fase e a atividade antimicrobiana. Consideram-se as suas propriedades, processos de aplicação e mecanismos de ação.

O **Capítulo II** inicia a descrição detalhada da parte experimental que será considerada até ao **Capítulo IV**. Neste capítulo descreve-se a funcionalização e caracterização do substrato 100% algodão com a conjugação de microcápsulas contendo materiais de mudança de fase e óleo de tomilho encapsulado em β -ciclodextrinas.

O **Capítulo III** trata do trabalho experimental referente ao acabamento do algodão com a conjugação de nanopartículas de dióxido de titânio com as microcápsulas contendo materiais de mudança de fase. Pretendeu-se com esta estratégia de funcionalização a obtenção de um material celulósico com propriedades de regulação térmica, autolimpeza e ação antimicrobiana.

Os ensaios descritos no **Capítulo IV** tiveram como objetivo a síntese e caracterização de um compósito de quitosano com zeólita dopada com prata e sua aplicação na funcionalização de materiais celulósicos em conjugação com as microcápsulas contendo materiais de mudança de fase. Neste capítulo aborda-se também o estudo comparativo da aplicação das mPCM com zeólitas

dopadas com prata, com compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata e ainda com um filme de quitosano com zeólitas dopadas com prata. A comparação de desempenho dos diferentes acabamentos é feita por análise dos resultados obtidos em termos da termorregulação e atividade antimicrobiana resultante.

O **Capítulo V** apresenta o estudo comparativo do efeito dos tratamentos realizados e descritos nos **Capítulos II, III e IV** no conforto térmico dos materiais acabados. Para tal, avaliaram-se as propriedades dos materiais mais diretamente relacionadas com o conforto, nomeadamente, a condutividade, resistividade e absortividade térmicas, assim como a permeabilidade ao ar e ao vapor de água, avaliando-se a existência de diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos em cada caso.

No **Capítulo VI** são apresentadas as considerações finais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

Índice

Agradecimentos.....	vii
Sumário	ix
Abstract.....	xi
Enquadramento.....	xiii
Objetivos	xv
Objetivos Específicos	xv
Estrutura da Tese	xvi

Capítulo I | Introdução Geral

1 Introdução.....	3
1.1 Materiais de mudança de fase (PCMs)	3
1.1.1 Efeito de termorregulação dos PCMs	4
1.1.2 Propriedades e classificação dos PCMs.....	5
1.1.3 Micro-encapsulação de PCMs e aplicação em materiais têxteis.....	7
1.1.4 Estratégias de aplicação de PCMs em têxteis	12
1.1.5 PCMs e materiais têxteis respiráveis	16
1.1.6 Outras aplicações de PCMs em materiais têxteis.....	19
1.1.7 Caracterização e desempenho de materiais com PCMs.....	20
1.2 Têxteis antimicrobianos	23
1.2.1 Baterias, fungos e materiais têxteis.....	24
1.2.2 Degradação das fibras celulósicas por ação microbiana	26
1.2.3 Mecanismo de ação dos agentes antimicrobianos	27

1.2.4 Incorporação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis	29
1.2.5 Compostos antimicrobianos de origem sintética.....	30
1.2.6 Compostos antimicrobianos de origem natural.....	37
1.2.7 Encapsulação e liberação controlada de agentes antimicrobianos	41
1.2.8 Formulações antimicrobianas comerciais.....	43
Referências	45

Capítulo II | Funcionalização e caracterização de algodão com materiais de mudança de fase e óleo de tomilho encapsulado em beta-ciclodextrinas

Resumo.....	55
2.1 Introdução.....	57
2.2 Materiais	58
2.3 Métodos.....	58
2.3.1 Funcionalização do substrato têxtil com MCT- β -CD e mPCMs.....	58
2.3.2 Avaliação de fixação da MCT- β -CD nas amostras têxteis.....	59
2.3.3 Aplicação do óleo de tomilho	59
2.4 Caracterização das amostras.....	59
2.4.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	59
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X - SEM/EDS.....	60
2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	60
2.4.4 Termografia de Infravermelho.....	60
2.4.5 Solidez à lavagem.....	60
2.4.6 Solidez à fricção	61
2.4.7 Ângulo de contato estático e dinâmico	61
2.4.8 Avaliação de atividade e eficiência antimicrobiana	61

2.4.9 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) para o óleo de tomilho.....	62
2.4.10 Liberação controlada do óleo de tomilho.....	62
2.5 Análise e discussão dos resultados	62
2.5.1 Funcionalização dos substratos com mPCM, MCT- β -CD e óleo de tomilho.....	62
2.5.2 Análise dos espectros FTIR.....	65
2.5.3 Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia - SEM/EDS	70
2.5.4 Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	72
2.5.5 Propriedades de termorregulação de tecidos funcionalizados	73
2.5.6 Influência da funcionalização na hidrofiliidade dos tecidos.....	75
2.5.7 Análise da atividade antimicrobiana	77
2.5.8 Cinética de liberação do óleo de tomilho	79
2.6 Conclusão	81
Referências	82

Capítulo III | Tecido de algodão multifuncional com TiO₂ e PCMs: Introdução de conforto térmico, propriedades de autolimpeza e atividade antimicrobiana

Resumo.....	89
3.1 Introdução.....	91
3.2 Experimental	91
3.2.1 Materiais	91
3.2.2 Processo de acabamento.....	92
3.2.3 Caracterização das amostras.....	92
3.3 Análise e discussão dos resultados	94
3.3.1 Caracterização da superfície do têxtil	94
3.3.2 Degradação fotocatalítica do corante MO	97

3.3.3 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	100
3.3.4 Avaliação da degradação das manchas de vinho tinto, café e caril.....	101
3.3.5 Análise da eficiência antimicrobiana	103
3.4 Conclusões	104
Referências	105

Capítulo IV | Produção, caracterização e aplicação de um compósito de quitosano e zeólita dopada com prata na funcionalização de materiais celulósicos

Resumo.....	109
4.1 Introdução.....	111
4.2 Materiais	112
4.2.1 Substrato têxtil, químicos e auxiliares.....	112
4.3 Métodos.....	112
4.3.1 Preparação do compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata	112
4.3.2 Funcionalização dos tecidos	112
4.4 Caracterização do quitosano, das zeólitas dopadas com prata e dos compósitos preparados	113
4.4.1 Difração de Raios X (XRD).....	113
4.4.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	113
4.4.3 Comportamento eletrocinético do quitosano, zeólitas dopadas com prata e compósito de quitosano-zeólita.....	113
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X STEM/SEM/EDS.....	113
4.4.5 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) para as soluções de quitosano, zeólitas com prata e compósito de quitosano e zeólita com prata	113
4.5 Caracterização das amostras funcionalizadas de algodão	114

	Índice
4.5.1 Caracterização superficial e morfológica	114
4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial	114
4.5.3 Termografia de infravermelho	114
4.5.4 Avaliação da eficiência antimicrobiana	115
4.5.5 Avaliação da concentração de íons de prata nas amostras funcionalizadas	115
4.6 Resultados	116
4.6.1 Preparação do compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata	116
4.6.2 Difração de raios X (XRD)	117
4.6.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	119
4.6.4 Comportamento eletrocinético do quitosano e das zeólitas dopadas com prata	124
4.6.5 Análise morfológica da superfície (SEM)	125
4.6.6 Análise da concentração mínima inibitória (CMI) e concentração mínima letal (CML) para as soluções de quitosano, zeólitas dopadas com prata e compósito de quitosano-zeólita	128
4.6.7 Caracterização química, superficial e morfológica	131
4.6.8 Propriedades de termorregulação dos tecidos funcionalizados	138
4.6.9 Teste de eficiência antimicrobiana	141
4.7 Conclusões	144
Referências	146

Capítulo V | Avaliação das propriedades de conforto térmico dos materiais acabados com a conjugação de materiais de mudança de fase e agentes antimicrobianos

Resumo	153
5.1 Introdução	155
5.2 Experimental	156
5.2.1 Materiais e processos de acabamento	156
5.2.2 Avaliação das propriedades relacionadas com conforto térmico dos materiais	157

Índice

5.3 Análise dos Resultados e Discussão.....	157
5.3.1 Condutividade térmica.....	158
5.3.2 Resistência térmica	159
5.3.3 Absortividade térmica	159
5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água	161
5.3.5 Permeabilidade ao ar	162
5.4 Conclusões	164
Referências	165

Capítulo VI | Considerações finais e Perspectivas futuras

Considerações finais.....	169
Perspectivas futuras	171

Índice de Figuras

Capítulo I | Introdução Geral

Figura 1. Ciclo dos Materiais de Mudança de Fase.	5
Figura 2. Métodos e tecnologias de microencapsulamento	9
Figura 3. Aplicações de PCMs.....	22
Figura 4. Estrutura morfológica das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas	25
Figura 5. Mecanismo de complexação com CD.	43

Capítulo II | Funcionalização e caracterização de algodão com materiais de mudança de fase e óleo de tomilho encapsulado em beta-ciclodextrinas

Figura 6. Concentração de MCT- β -CD fixada nas amostras após 1 e 5 ciclos de lavagem.	63
Figura 7. Espectros FTIR de: a) óleo de tomilho; b) MCT- β -CD; c) mPCM.....	67
Figura 8. Espectros FTIR de: a) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD; b) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD espectro de 1800-600cm ⁻¹	68
Figura 9. Espectros de FTIR de: a) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com mPCM; b) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD/mPCM; c) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD/mPCM com espectro de 1300-600cm ⁻¹	70
Figura 10. Micrografias SEM de: a) e b) amostras de algodão funcionalizadas com mPCM (ampliação 1000 e 5000X); c) e d) amostras de algodão funcionalizadas com mPCM e MCT- β -CD (ampliação 1000 e 5000X).	71
Figura 11. Termogramas do tecido de algodão não tratado e tecido de algodão funcionalizado com MCT- β -CD.	72

Figura 12. Termogramas dos tecidos de algodão funcionalizados com mPCMs e conjugados com MCT- β -CD, antes e após o teste de fricção.	73
Figura 13. Termogramas IR para as amostras de tecido de algodão não tratado e funcionalizado com mPCM e MCT- β -CD quando aquecidas a 33°C.	75
Figura 14. Imagens dos ângulos de contato estático para amostras testadas: a) tecido de algodão sem tratamento; b) tecido de algodão com MCT- β -CD; c) tecido de algodão com mPCM; d) tecido de algodão com mPCM e MCT- β -CD.	76
Figura 15. Medições do ângulo de contato dinâmico para a amostra de algodão funcionalizada com a conjugação de mPCM e MCT- β -CD.	76
Figura 16. Atividade antimicrobiana das amostras de controlo realizada pelo método de difusão: a) controlo negativo utilizando tecidos com MCT- β -CD e solvente para <i>C. albicans</i> , <i>T. rubrum</i> , e <i>S. aureus</i> ; b) controis positivos usando tecidos com MCT- β -CD impregnados em óleo de tomilho para <i>C. albicans</i> , <i>T. rubrum</i> , e <i>S. Aureus</i>	78
Figura 17. Atividade antimicrobiana realizada pelo método de difusão dos: a) tecidos de algodão com MCT- β -CD e b) tecidos de algodão com MCT- β -CD-mPCM, ambos funcionalizado com 20 μ L/L de óleo de tomilho.	78
Figura 18. Perfis da libertação controlada do óleo de tomilho em solução alcalina, das amostras de algodão com óleo de tomilho absorvido e algodão funcionalizado com MCT- β -ciclodextrinas e óleo de tomilho.	80
Figura 19. Micrografias SEM de: a) tecido não funcionalizado (ampliação 5000x), b) tecido tratado com de TiO ₂ NP (ampliação 5000x) e c) tecido tratado com TiO ₂ NP e mPCMs (ampliação 5000x).	95

Capítulo III | Tecido de algodão multifuncional com TiO₂ e PCMs: Introdução de conforto térmico, propriedades de autolimpeza e atividade antimicrobiana

Figura 20. Difratoograma de raios-X referente às amostras: a) tecido tratado com de TiO ₂ NP, b) tecido tratado com TiO ₂ NP e mPCM.	95
Figura 21. Espectros FTIR de: a) TiO ₂ NP (pó) e b) tecidos de algodão sem tratamento e com de TiO ₂ NP e RGE.	96

Figura 22. Espectros de FTIR de: tecido de algodão não tratado, tratado com TiO_2 NP e tratado com TiO_2 NP e com mPCM.	97
Figura 23. Fotodegradação do corante MO: tecido de algodão tratados com de TiO_2 NP e tratados com de TiO_2 NP e resina RGE.....	98
Figura 24. Fotodegradação do corante MO: tecidos funcionalizados após os ciclos de lavagem.	99
Figura 25. Micrografias SEM de: a) tecido funcionalizado com TiO_2 NP (ampliação 5000x) e b) tecido funcionalizado com TiO_2 NP após 5 lavagens (ampliação 5000x).	99
Figura 26. Micrografias SEM de: a) tecido funcionalizado com TiO_2 NP e mPCMs, b) tecido funcionalizado com TiO_2 NP e mPCMs após 5 lavagens.	100
Figura 27. Degradação das manchas de vinho nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.....	101
Figura 28. Degradação das manchas de caril nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.....	102
Figura 29. Degradação das manchas de café nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.....	102

Capítulo IV | Produção, caracterização e aplicação de um compósito de quitosano e zeólita dopada com prata na funcionalização de materiais celulósicos

Figura 30. Micrografias STEM do compósito de quitosano obtido no exsnaio 2 com várias ampliações: a) ampliação 2.000x, b) 20.000x, c) 50.000x e d) 50.000x.	117
Figura 31. Difração de raio-X para as zeólitas dopadas com prata a) Espectro de resolução normal e b) Espectro ampliado.	118
Figura 32. Difração de raio-X para as soluções preparadas.	119
Figura 33. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para as Zeólitas.	121
Figura 34. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para quitosano e solução S2.	122

Figura 35. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para quitosano, zeólitas dopadas com prata e solução S4.	123
Figura 36. a) Potencial zeta das amostras e b) Inversão das cargas deas amostras acordo com o pH.....	125
Figura 37. Espectros EDS dos compósitos.	125
Figura 38. Micrografias SEM de micropartículas CS-TPP ampliadas a) 500x, b) e c) 1000x....	126
Figura 39. Micrografias SEM de zeólitas com prata com diferente ampliação: a) 5000x, b) 10.000x e c) 20.000x.....	126
Figura 40. Micrografias SEM de CS-SZ referentes ao ensaio 2 com ampliação de: a) 5000x, b) 10.000x c) 50.000x; e de CS-SZ referentes ao ensaio 4 com ampliação de: d) 5000x, e) 20.000x e f) 50.000x.	127
Figura 41. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.....	131
Figura 42. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.	132
Figura 43. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.	133
Figura 44. Difratoograma de raios-X referente às amostras: a) tecido de algodão tratado com SZ e mPCM, b) tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ e mPCM, c) tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ e mPCM.	134
Figura 45. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com SZ e mPCM.	135
Figura 46. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com filme CS-SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com filme CS-SZ e mPCM.....	136
Figura 47. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com o compósito CS-SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com o compósito CS-SZ e mPCM....	137

Figura 48. Termogramas para as amostras a) controle, b) tratadas com mPCM e zeólitas, c) tratadas com mPCM e filme de quitosano com zeólitas, d) tratadas com mPCM e compósito CS-SZ.	139
Figura 49. Termogramas IR para as amostras de tecido de algodão não tratado e funcionalizadas com a) mPCM com zeólitas, b) mPCM com filme de quitosano com zeólitas e c) mPCM com compósito CS-SZ quanto aquecidas a 33°C.	141

Capítulo V | Avaliação das propriedades de conforto térmico dos materiais acabados com a conjugação de materiais de mudança de fase e agentes antimicrobianos

Figura 50. a) Valores médios para a condutividade térmica das amostras b) Diferença das médias da condutividade térmica entre pares de amostras.	158
Figura 51. a) Valores médios para a resistência térmica das amostras b) Diferença das médias da resistência térmica entre pares de amostras.	159
Figura 52. a) Valores médios para a absorvidade térmica das amostras b) Diferença das médias da absorvidade térmica entre pares de amostras.	160
Figura 53. a) Valores médios para a permeabilidade ao vapor de água das amostras b) Diferença das médias da permeabilidade ao vapor de água entre pares de amostras.	162
Figura 54. a) Valores médios para a permeabilidade ao ar das amostras b) Diferença das médias da permeabilidade ao ar entre pares de amostras.	163

Índice de Tabelas

Capítulo I | Introdução Geral

Tabela 1. PCMs comercializados.....	23
Tabela 2. Estratégias mais comuns de incorporação dos antimicrobianos nos materiais têxteis	30
Tabela 3. Antimicrobianos aplicados a fibras de algodão e respectiva estrutura química	31
Tabela 4. Características das zeólitas.....	36
Tabela 5. Agentes antimicrobianos de origem natural e respectiva estrutura química	38
Tabela 6. Características das ciclodextrinas.....	42
Tabela 7. Agentes antimicrobianos para aplicações têxteis disponíveis no mercado	44

Capítulo II | Funcionalização e caracterização de algodão com materiais de mudança de fase e óleo de tomilho encapsulado em beta-ciclodextrinas

Tabela 8. Valores médios de intensidade de energia (keV) nas diferentes amostras.....	71
Tabela 9. Média dos valores obtidos para os parâmetros relacionados com as propriedades térmicas dos tecidos de algodão funcionalizados mPCM e MCT- β -CD, antes e após os testes de fricção.	74
Tabela 10. Resultados da atividade antimicrobiana para os têxteis funcionalizados com óleo essencial de tomilho, usando métodos de difusão.	77

Capítulo III | Tecido de algodão multifuncional com TiO₂ e PCMs: Introdução de conforto térmico, propriedades de autolimpeza e atividade antimicrobiana

Tabela 11. Resultados da atividade antimicrobiana para os têxteis funcionalizados com TiO ₂ após 4h de irradiação.	103
--	-----

Capítulo IV | Produção, caracterização e aplicação de um compósito de quitosano e zeólita dopada com prata na funcionalização de materiais celulósicos

Tabela 12. Matriz do planejamento fatorial 2^3 para a produção de nanopartículas.....	116
Tabela 13. Grupos químicos e respectivas bandas activas na região infravermelha do quitosano.	120
Tabela 14. CMI e CML das soluções testadas para os diferentes microrganismos.....	128
Tabela 15. Redução de microrganismos observada para as amostras tratadas e amostar controle.	142
Tabela 16. Concentração de Ag^+ libertado das amostras tratadas.	144

Capítulo V | Avaliação das propriedades de conforto térmico dos materiais acabados com a conjugação de materiais de mudança de fase e agentes antimicrobianos

Tabela 17. Descrição das amostras e condições de aplicação	157
--	-----

Lista de abreviaturas, acrônimos e símbolos

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ATCC	American Type Culture Collection
ATR-FTIR	Attenuated total reflection - Espectroscopia Infravermelho com Transformadas de Fourier
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
CFU/mL	Unidades Formadoras de Colônia por mililitro
CLSI	Clinical and Laboratory Standards Institute
CMI	Concentração Mínima Inibitória
CML	Concentração Mínima Letal
CS	Quitosano
CS-SZ	Compósito de Partículas de Quitosano com Zeólitas dopadas com prata
CS-TPP	Nanopartículas de quitosano formadas pela adição de TPP
DMDHEU	Dimetilol di-hidroxietileno-ureia modificada
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
IR	Termografia de Infravermelho
ISO	International Organization for Standardization
MAC	<i>Mac Conkey</i>
MCT- β -CD	Monoclorotriazinil- β -Ciclodextrina
MO	Alaranjado de metilo
mPCM	Microcápsulas de Materiais de Mudança de Fase
MYC	<i>Mycosel Agar</i>
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PCMs	Materiais de Mudança de Fase
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
SDA	Sabouraud Dextrose Agar
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
STEM	Microscopia Electrónica de Varrimento por Transmissão

SZ	Zeólitas dopadas com prata
<i>T. rubrum</i>	<i>Trichophyton rubrum</i>
TES	Thermal energy storage (armazenamento temporário de energia)
TiO ₂ NP	Nanopartículas de Dióxido de Titânio
TSA	<i>Tryptic Soy Agar</i>
UV	Ultra-violeta
XRD	Difração de Raios-X
YPD	Yeast Extract-Peptone-Dextrose
β-CD	Beta-ciclodextrina

Capítulo I

Introdução Geral

A informação incluída neste capítulo foi usada nas publicações:

Scacchetti FAP et al. Review on designing thermal comfortable textiles for special sportswear (em preparação).

Scacchetti FAP et al. Review on antimicrobial textiles by finishing processes (em preparação).

1 Introdução

As expectativas criadas em torno dos têxteis funcionais é cada vez maior, sendo possível encontrar produtos para as mais diversas áreas de aplicação, que incorporam características tão disparees como a capacidade de repelir água e sujidade, de inibir o desenvolvimento e propagação de microrganismos, ou de resistir ao fogo. Em qualquer das situações, procura-se sempre obter produtos de alta qualidade, através da combinação de novos materiais e tecnologias, juntamente com uma crescente aposta no *design*. É, no entanto, importante que, para além das características associadas ao desempenho estético e funcional, os materiais desenvolvidos apresentem um preço atrativo e sejam ambientalmente sustentáveis (Gulrajania and Gupta, 2011; Sánchez-Silva et al., 2011).

A aposta no desenvolvimento deste novo tipo de produtos funcionais, de alto valor acrescentado, juntamente com a produção de têxteis Premium ou de qualidade elevada, constituiu uma das estratégias adotadas pelos países desenvolvidos para fazer face à concorrência asiática (Sánchez, 2006). Muitas vezes referidos como têxteis inteligentes, estes materiais podem ser classificados como têxteis inteligentes passivos, quando podem atuar como sensores, capazes de detectarem estímulos externos, sem contudo desenvolverem qualquer tipo de reação; como têxteis inteligentes ativos, se além de permitirem a detecção de um estímulo externo possuírem também a capacidade de reagir a esse estímulo; ou como ultra inteligentes, se forem capazes de detectar, reagir e adaptar o seu comportamento, de acordo com as circunstâncias a que estão sujeitos.

1.1 Materiais de mudança de fase (PCMs)

Os materiais de mudança de fase, PCMs, caracterizam-se pela possibilidade de mudar de estado físico, num determinado intervalo de temperatura, armazenando ou transferindo energia térmica durante esse processo (Mondal, 2011, 2008; Sharma et al., 2009).

É importante não esquecer que o efeito isolante proporcionado por estes materiais acontece no intervalo de temperatura em que ocorre a mudança de fase do material. Assim, é necessário seleccionar de forma criteriosa os PCMs mais adequados, dependendo a escolha do tempo e da temperatura nos quais se pretende que a sua ação se manifeste. Este efeito temporário é caracterizado como isolamento térmico dinâmico (Mondal, 2011, 2008).

O processo de mudança de fase ocorre quando um material em determinado estado físico passa para outro estado físico da matéria. Este fenómeno pode-se exemplificar com a água, que podemos encontrar nos três estados da matéria; o processo de transformação de sólido para líquido é chamado de fusão, sendo o processo inverso denominado solidificação, ocorrendo os dois tipos de transformação à temperatura de 0°C. O processo de transformação da matéria do estado líquido para o estado gasoso é conhecido como vaporização, sendo o oposto descrito como condensação, ocorrendo ambos a 100°C. A cada um dos processos descritos, está associado uma energia, que é libertada ou armazenada, conhecida como calor latente ou entalpia (Keyan et al., 2012).

1.1.1 Efeito de termorregulação dos PCMs

Os PCMs têm a capacidade de armazenar energia para libertação posterior, sendo, essa característica conhecida como armazenamento temporário de energia (TES). De entre as diversas possibilidades de armazenamento de energia, a que se destaca é o calor latente, através do qual o material pode armazenar ou libertar energia sem que ocorra significativa mudança de temperatura (Sharma et al., 2009). No entanto, este calor latente só pode ser convenientemente usado se os PCMs apresentarem a condutividade térmica e estabilidade adequadas após ciclos de aquecimento e arrefecimento repetidos (Farid et al., 2004).

A capacidade que estes materiais manifestam para armazenar e posteriormente libertar energia, resulta de três diferentes modos de mudança de fase possíveis: a mudança de sólido para líquido, de líquido para gás e de sólido para sólido, embora neste último modelo se identifiquem poucos materiais que apresentem a capacidade de armazenamento temporário de energia. Os materiais com mudança de fase de sólido para líquido são os mais aplicados (Figura 1), uma vez que conseguem armazenar grandes quantidades de calor latente no decurso de pequenas alterações de temperatura, sem alterar significativamente o seu volume. Em contrapartida, a alteração significativa de volume é o motivo que torna inviável a aplicação prática de PCMs com mudança de fase do estado líquido para o estado gasoso (Mondal, 2011).

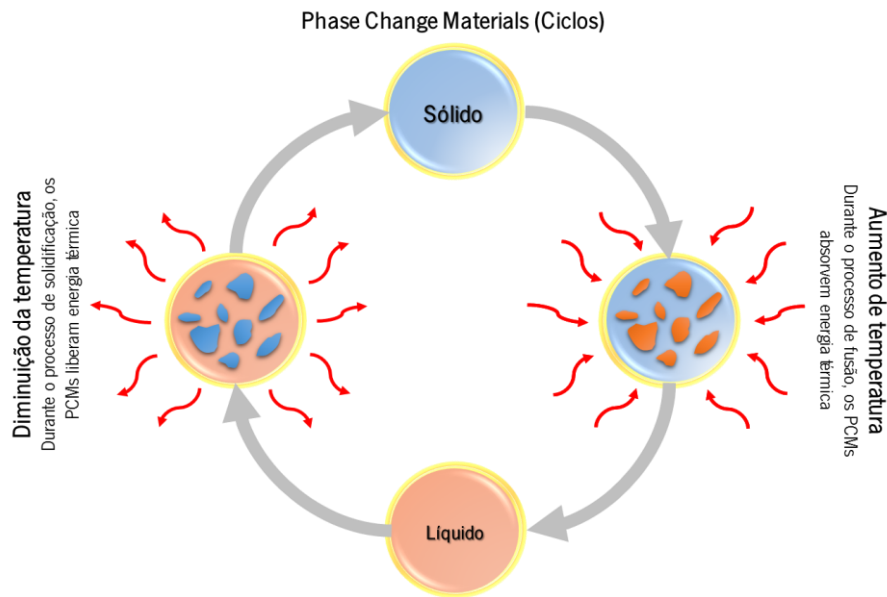


Figura 1. Ciclo dos Materiais de Mudança de Fase (Microteklabs, 2015; Mondal, 2011; Ticsay, 2010).

Num processo de mudança de fase de PCMs do estado sólido para o estado líquido, estes absorvem calor latente da vizinhança, sendo que na situação inversa, na mudança do estado líquido para o estado sólido, este calor é libertado para a vizinhança. É esta característica que faz com que os PCMs possam desenvolver o seu mecanismo termorregulador.

De entre os PCMs disponíveis, o critério que determina a sua escolha para uma aplicação é principalmente a sua temperatura de fusão. Quando se trata de desenvolver aplicações têxteis com o objetivo de obter materiais termorreguladores, os PCMs que assumem especial importância são aqueles cuja mudança de fase ocorra entre os 18 e 35°C (Salaun et al., 2010). É, no entanto, importante garantir que a aplicação destes polímeros não prejudique o desempenho do material têxtil a outros níveis, nomeadamente no que se refere à permeabilidade ao ar e ao vapor de água (Li, 2001; Wang et al., 2006).

1.1.2 Propriedades e classificação dos PCMs

A utilização de PCMs como sistemas de armazenamento térmico implica que estes tenham determinadas propriedades termofísicas, cinéticas e químicas. Quanto às propriedades termofísicas, estes materiais devem possuir uma temperatura de fusão adequada à aplicação a desenvolver, ocorrendo a mudança de fase em tempo adequado. Devem também possuir elevado calor latente por unidade de volume, boa condutividade térmica para facilitar as trocas de energia

com a vizinhança, pequenas alterações de volume e de pressão de vapor na gama de temperatura em que vão operar e durabilidade após vários ciclos de utilização (Abhat, 1983; Tyagi and Buddhi, 2007).

Em relação às propriedades cinéticas, o material usado como PCMs deve ter uma boa velocidade de cristalização, a fim de evitar o subarrefecimento. No que se refere às propriedades químicas, é importante que o processo de fusão-solidificação do material seja reversível, estável a longo prazo, não sofra alteração ou degradação significativas após um elevado número de ciclos e não seja tóxico, corrosivo, explosivo ou inflamável. Além destas características, deve ainda ter um preço aceitável, pois a disponibilidade em larga escala e a viabilidade económica dos materiais a desenvolver são fatores relevantes para a sua aplicabilidade (Abhat, 1983; Tyagi and Buddhi, 2007).

Os PCMs podem dividir-se em materiais orgânicos, inorgânicos ou misturas eutéticas. Os materiais de origem orgânica subdividem-se em parafinas e não-parafinas. As parafinas possuem pontos de fusão que variam de acordo com o número de átomos de carbono existentes nas suas longas cadeia lineares. São constituídas principalmente por *n*-alcanos e possuem comportamento térmico estável; não são corrosivos nem tóxicos, mas são inflamáveis e libertam vapores tóxicos durante a combustão. Os PCMs não-parafinicos, também de origem orgânica, têm propriedades bastante idênticas às das parafinas e apresentam como vantagem o facto de possuírem mudanças de fase mais nítidas, mudando de fase com maior facilidade, ocorrendo a sua fusão a temperaturas inferiores. Este grupo de compostos é ainda subdividido em ácidos gordos e outras não-parafinas (Sharma et al., 2009).

Os PCMs de origem inorgânica são divididos em sais hidratados e metálicos. Os sais hidratados possuem alta condutividade térmica e elevada densidade térmica de armazenamento, quando comparados as parafinas (Farid et al., 2004). Contudo, são os mais suscetíveis à decomposição, são corrosivos e podem ainda apresentar subarrefecimento, falta de estabilidade térmica e separação de fases afetando assim as suas propriedades (Sharma et al., 2009).

Os PCMs classificados como misturas eutéticas, devem ser compostos por, no mínimo, dois componentes, que devem fundir e cristalizar de maneira congruente. Tratando-se de uma mistura íntima, sempre que ocorre fusão ou solidificação não se verifica a separação dos seus componentes. Por se tratarem de misturas de compostos, estes materiais podem apresentar

temperaturas de fusão mais próximas das necessidades de aplicação. As misturas eutéticas podem ser obtidas através da combinação de materiais orgânicos, de materiais inorgânicos e também da mistura de compostos de origem orgânica e inorgânica. A sua principal desvantagem está relacionada com o custo de aquisição (George, 1989).

1.1.3 Micro-encapsulação de PCMs e aplicação em materiais têxteis

Os PCMs podem ser aplicados em diferentes formas. Podem aplicar-se como partículas dispersas diretamente a matrizes poliméricas mas o mais comum e conveniente em aplicações têxteis é aplicá-los na sua forma encapsulada (Sánchez et al., 2008). Estas formulações podem ser classificadas como PCMs nano encapsulados, se as suas dimensões forem inferiores a 1 μm , micro encapsulados, se possuírem tamanhos entre 1 μm e 1 mm e macro encapsulados quando o tamanho das cápsulas é superior a 1 mm (Zhang et al., 2014).

A encapsulação é uma técnica há muito utilizada pela indústria farmacêutica para a incorporação de princípios ativos, tendo vindo progressivamente a ser aplicada noutras áreas, tais como a agricultura, alimentar e a têxtil (Ghosh, 2006). Na sua forma mais simples, as microcápsulas são pequenas esferas compostas por um núcleo denominado *core*, cercado por uma fina parede denominada *shell*. Podem ser classificadas em três categorias: mononuclear, polinuclear e matriz. Enquanto que nas microcápsulas mononucleares há apenas um núcleo envolvido por uma parede, as polinucleares são constituídas por vários núcleos inseridos num invólucro. Quanto à matriz, o material do núcleo está homogeneamente distribuído dentro do material utilizado no revestimento. Além destas morfologias, as microcápsulas podem ser mononucleares com múltiplos reservatórios ou ainda formar uma disposição de aglomerados de microcápsulas (Umer et al., 2011).

As microcápsulas podem incorporar sólidos e líquidos, na forma de solução, dispersão ou emulsão. A compatibilidade do composto com o agente encapsulador é de extrema importância na eficácia do processo. A cápsula deve proteger o composto ativo evitando a ocorrência de reações adversas, preservando as suas propriedades mais importantes (Ghosh, 2006; Suave et al., 2006).

Podem encapsular-se os mais diversos tipos de compostos, tais como fármacos, fragrâncias, óleos e essências, vitaminas, hidratantes, antimicrobianos, corantes, PCMs, entre muitos outros. Quanto ao material aplicado na produção do revestimento da microcápsula, existe uma infinidade de

polímeros naturais e sintéticos que podem ser utilizados com esse objetivo, sendo os hidratos de carbono, gomas, polímeros sintéticos, proteínas, poliésteres naturais e lipídios os mais utilizados (Gulrajania and Gupta, 2011). Atualmente, usam-se frequentemente na produção de microcápsulas a ureia, a melamina, o formaldeído e os seus derivados (Gomes and Lima, 2012). A melanina e ureia, reticuladas por formaldeído são muito utilizadas como invólucros, desde que no produto em contato humano seja eliminado o formaldeído (Fortuniak et al., 2013).

Na maioria das aplicações têxteis, pretende-se que as microcápsulas atuem através de mecanismos de libertação controlada dos compostos encapsulados, sendo para tal necessário que as mesmas rompam quando sujeitas a ação mecânica, nomeadamente ações abrasivas, ou apresentem paredes permeáveis capazes de permitir a libertação gradual dos compostos retidos no seu interior. Essa libertação pode ocorrer de forma controlada, como resposta a vários tipos de estímulos externos, nomeadamente, pressão, fricção ou temperatura. As características das paredes das microcápsulas são determinantes no tipo de mecanismo de libertação do encapsulado e por consequência na sua aplicação. No caso de paredes permeáveis, a velocidade de libertação, dependerá da espessura da parede e do tamanho dos poros existentes. Revestimentos classificados como semi-permeáveis apresentam permeabilidade a líquidos de baixo peso molecular.

Existem, no entanto, determinado tipo de aplicações em que aquilo que se pretende é que as paredes das microcápsulas sejam totalmente impermeáveis, de forma a isolar e proteger o princípio ativo do ambiente externo a que se encontra exposto (Ghosh, 2006; Gulrajania and Gupta, 2011; Suave et al., 2006), sendo esta a situação que ocorre no caso do encapsulamento de PCMs.

Atualmente estão disponíveis diferentes técnicas de microencapsulação, que envolvem processos físicos, físico-químicos e químicos (Figura 2). A seleção do método a utilizar está relacionada com muitos fatores, tais como, a natureza dos materiais do núcleo e da parede, a estabilidade dos materiais e o tipo de libertação pretendida (Umer et al., 2011). Fatores como o custo de processamento ou a utilização de solventes orgânicos nocivos para a saúde e ambiente, para além da existência de constrangimentos regulamentares, são aspetos importantes na escolha do método de microencapsulamento (Sánchez-Silva et al., 2011).

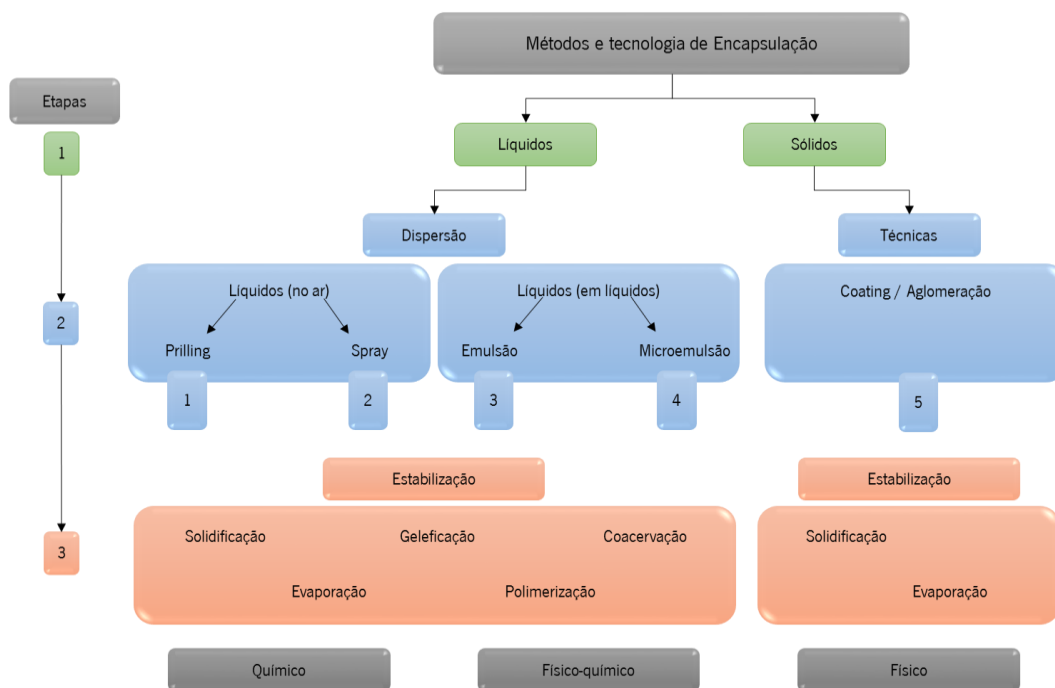


Figura 2. Métodos e tecnologias de microencapsulamento (Umer et al., 2011).

Em aplicações têxteis, o diâmetro das microcápsulas assume também papel de relevo, podendo este ser controlado regulando a velocidade de agitação. De acordo com (Zhang et al., 2004), à medida que se registra um incremento na velocidade de agitação da emulsão de preparação das microcápsulas, verifica-se a formação de microcápsulas de menores diâmetros. Por outro lado, a regularidade dos poros e a obtenção de cápsulas sem fissuras é também um objetivo importante que pode conseguir-se desenvolvendo um processo de microencapsulamento em 2 etapas de pré-polímero e baixa agitação, resultando numa melhor polimerização (Su et al., 2007).

Dentre os métodos classificados como físicos (mecânicos) utilizados na obtenção de microcápsulas, destacam-se o *spray drying*, extrusão por centrifugação e evaporação de solvente (Jamekhorshid et al., 2014). O *spray drying* é uma técnica de baixo custo que consiste na pulverização da mistura íntima entre os materiais formadores da concha e núcleo. A pulverização ocorre de forma controlada numa câmara aquecida onde se processa a evaporação do solvente e após separação das partículas sólidas se obtêm as microcápsulas (Moreno et al., 2012).

A obtenção de microcápsulas por extrusão com centrifugação consiste no bombeamento, por uma matriz com bocal, dos materiais imiscíveis que compõem o núcleo e revestimento. Com a rotação do equipamento, na extremidade desse tubo a coluna do material se separa em gotículas esféricas

na ordem de 100 até 250 μm . O núcleo aparece cercado por uma película do material de revestimento, que para a solidificação são submetidas ao arrefecimento por imersão em banho (Thies, 2006).

No método de evaporação de solvente, o polímero responsável pelo revestimento das microcápsulas encontra-se dissolvido num solvente volátil. Conforme as suas características, o material de núcleo é dissolvido ou disperso, na solução que contém o polímero de revestimento, sendo esta mistura mantida sob agitação contínua. Com a posterior evaporação do solvente, o polímero de revestimento solidifica em torno do polímero do núcleo, formando as microcápsulas (Li et al., 2008).

O método físico-químico consiste num processo de separação de fases líquidas num sistema coloidal. O material do núcleo encontra-se em emulsão juntamente com o polímero de revestimento, o qual agrega na superfície do núcleo, para formação de uma parede viscosa que é solidificada com a utilização de agentes de reticulação. Os processos utilizados são a coacervação simples e coacervação complexa, diferindo estes na forma como se processa a separação das fases (Boh and Sumiga, 2008; Onder and Sarier, 2015). Na coacervação simples, o polímero é dissolvido com substâncias de baixo peso molecular. No caso dos PCMs, estes são dispersos em água, juntamente com o polímero de revestimento e o surfactante em solução. Com o controlo de parâmetros como a temperatura, grau de agitação, pH, tempo de processamento e utilização de eletrólitos ou solventes orgânicos miscíveis em água são obtidas as microcápsulas (Ocak et al., 2011).

Para o processo de coacervação complexa, são utilizados dois polímeros para o revestimento com cargas eletrostáticas opostas. Primeiramente é preparada uma emulsão do tipo óleo/ água com os PCMs a serem utilizados, adicionando-se então as duas soluções que contém os polímeros de cargas opostas à emulsão. Devido à atração das cargas opostas dos polímeros, ocorre a formação de um invólucro nas gotas de PCMs. Por fim, promove-se a estabilização do revestimento por meio do controle de temperatura, pH, agitação, e a adição de agentes reticulantes (Ghosh, 2006; Onder and Sarier, 2015).

Os métodos químicos destacam-se pela qualidade de difusão das paredes das microcápsulas produzidas. Incluem os processos de polimerização *in situ*, quer ocorra o processo de polimerização em emulsão, em suspensão ou interfacial (Onder and Sarier, 2015). No processo

de polimerização *in situ*, ocorre uma reação de policondensação em fase aquosa contínua com deposição do invólucro no material de núcleo, formando a parede de revestimento. O método de polimerização em emulsão acontece numa única fase, na qual é emulsionado o monómero juntamente com o iniciador da reação. As moléculas do monómero agrupam-se em gotículas, cuja distribuição é influenciada pela presença do surfactante, controlando dessa forma o diâmetro das microcápsulas formadas.

Na polimerização por suspensão, são adicionados estabilizadores na fase aquosa e as gotículas dos monómeros e demais misturas imiscíveis em água são submetidas a forte agitação de forma a promover o processo de polimerização, de acordo com a temperatura desejada. Neste método, o diâmetro das microcápsulas é influenciado principalmente pela concentração dos reagentes e pela agitação mecânica promovida (Arshady, 1992; Jamekhorshid et al., 2014).

A polimerização interfacial ocorre entre a interface de duas fases, compostas por líquidos imiscíveis contendo monómeros hidrofílicos e lipofílicos, ou seja, cada fase possui um monómero dissolvido e pronto para reagir com o monómero contido na outra fase (Zhao and Zhang, 2011). A polimerização *in situ*, apresenta como principal limitação a presença de formaldeído residual, o qual deve ser eliminado. Todavia, o processo possibilita obter cápsulas com características superiores, esféricas e com paredes finas e impermeáveis, apresentando estabilidade química e térmica, tendo por isso elevada aplicabilidade industrial (Boh and Sumiga, 2013). Os métodos de microencapsulação por polimerização, tais como a polimerização *in situ* e a polimerização interfacial, destacam-se no âmbito científico e industrial como alternativas ao método de coacervação (Boh and Frère, 2013).

A microencapsulação de PCMs facilita sua aplicação, reduzindo a perda de material por dispersão e evaporação, além de aumentar a área de contato através da qual se processa a transferência de calor, sem contudo afetar características como o toque e a flexibilidade e resistência dos materiais têxteis (Mäkinen, 2006). Na utilização de PCMs microencapsulados, o composto não pode ser libertado, ficando permanentemente retido no interior das cápsulas e interagindo nesse estado com o ambiente externo (Sharma et al., 2009).

No processo de microencapsulação de PCMs é fundamental uma escolha acertada do polímero responsável pelo revestimento da microcápsula. Para tal, devem selecionar-se materiais cujas propriedades permitam suportar as solicitações mecânicas e térmicas a que os materiais têxteis

são submetidos durante o seu processo de produção e posteriormente no decurso da sua vida útil. As propriedades térmicas das microcápsulas, o seu diâmetro médio, a sua capacidade de expansão durante a mudança de fase e a composição química do polímero encapsulante são fatores da máxima importância neste contexto (Salaun et al., 2010).

1.1.4 Estratégias de aplicação de PCMs em têxteis

As microcápsulas de PCMs podem ser incorporadas nas estruturas têxteis por diferentes vias. Assim, podem ser diretamente aplicadas às fibras artificiais e sintéticas durante a sua produção, através do preenchimento de fibras ocas, ou aprisionadas no seu interior se adicionadas ao polímero em massa, antes da extrusão das fibras. No caso da sua aplicação sobre estruturas têxteis, a mesma pode ocorrer através de processos de *coating* ou impregnação. Podem ainda, ser aplicadas através de processos de laminagem, nos quais as microcápsulas são misturadas em espumas poliméricas, como o poliuretano (Erkan, 2004; Onofrei et al., 2010).

A sua incorporação direta nas fibras têxteis, não deve alterar nenhuma das suas propriedades intrínsecas, nem tão pouco condicionar o seu processamento posterior, no decorrer das etapas de fiação, tingimento, etc. (Nelson, 2002). O processo de preenchimento de fibras ocas foi referido por Vigo e Frost (1982, 1983), consistindo na aplicação de soluções à base de cloreto de cálcio e cloreto de estrôncio a fibras de viscose e polipropileno, a fim de alterar as suas propriedades térmicas. Em ambos os casos as fibras tratadas apresentaram curvas endotérmicas e exotérmicas mesmo após 10 ciclos de utilização. A quantidade de água presente na solução e o teor de humidade e propriedades hidrofílicas dos materiais tratados influenciaram diretamente o desempenho térmico dos materiais tratados. Posteriormente, as soluções de preenchimento foram substituídas por PCMs inorgânicos e polietilenoglicol (PEG). Após acondicionamento, as fibras de viscose e polipropileno melhoraram significativamente a sua capacidade térmica, registando aumentos até 2,5 e 4,4 vezes respectivamente. As fibras também foram avaliadas após o preenchimento com 2,2-dietil-propano-1,3-diol (DMP), mas apresentaram problemas quanto à durabilidade do tratamento, à resistência à água e ao armazenamento de energia, tendo este tipo de funcionalização sido por essa razão descartado para aplicações têxteis (Vigo and Frost, 1983).

Além da obtenção de fibras sintéticas termorreguladoras, através do seu tratamento por imersão em soluções de PEG com baixo peso molecular, há também estudos que demonstram a possibilidade de se produzirem fibras naturais com capacidades termorreguladoras. Neste caso,

o processo ocorre através da reticulação de PEG de médio peso molecular (PEG 600) com as cadeias celulósicas. Todavia, o PEG de menor peso molecular dissolve-se em água, limitando as suas possibilidades de aplicação (Vigo and Frost, 1982, 1983).

A incorporação direta dos PCMs nas fibras sintéticas e artificiais apresenta como principal vantagem uma maior proteção do material de mudança de fase. Além da microcápsula, a própria fibra funciona como uma segunda camada de proteção, aprisionando o material aplicado no interior (Erkan, 2004), podendo o processo ser aplicado a fibras monocomponentes e bicomponentes (Magill et al., 2003). Entretanto, tentativas para misturar PCMs microencapsulados com polímeros, com o objetivo de produzir fibras monocomponentes por processos de fusão, conduziram a perda de propriedades mecânicas significativas por parte das fibras, má distribuição das microcápsulas e dificuldade de processamento. As alterações introduzidas no sentido de melhorar deste processo implicaram uma redução da quantidade de microcápsulas aplicada, situação que acabou por se traduzir numa redução significativa das propriedades térmicas do material (X.-Z. Zhang et al., 2005). As fibras acrílicas constituem um exemplo desta situação, uma vez que não se podem adicionar quantidades superiores a 5-10% de microcápsulas, sob pena de se condicionar as suas propriedades físicas (Shin et al., 2005a).

Shi et al. (2004) produziram uma fibra bicomponente termorreguladora e de conversão fototérmica. Microcápsulas de octadecano com dimensões de 1-10 μm foram misturadas com polietileno e extrudidas em *chips* para formação do núcleo. As cerâmicas fototérmicas foram adicionadas, em 4% do peso, e extrudidas com polipropileno, formando *chips* para a camada exterior da fibra. Posteriormente, o material foi fiado, com fibras frisadas e cortadas para obtenção de tecidos não-tecidos. Foram produzidas 3 amostras, com concentrações de microcápsulas de PCMs de 6, 9 e 12%. Os resultados obtidos permitiram concluir que a concentração de PCMs nas fibras é diretamente proporcional à sua capacidade térmica, melhorando a aptidão termorreguladora dos tecidos tratados, quando comparados a amostra de controlo. No entanto, também neste caso as características mecânicas do material, tais como a tenacidade e alongamento, são afetadas quando comparadas com as fibras sem tratamento.

Iqbal e Sun (2015) desenvolveram um fio com multifilamentos de polipropileno e microcápsulas de melamina-formaldeído com n-octadecano. O trabalho avaliou a incorporação das microcápsulas de PCM durante a extrusão dos filamentos, tendo como principal desafio evitar a degradação das microcápsulas à temperatura de processamento. No decorrer do estudo, foram testadas fieiras

especialmente concebidas para o efeito, contendo menor número de orifícios por unidade de área e maior diâmetro, com o intuito de diminuir a pressão e dessa forma reduzir o tempo de permanência das microcápsulas à temperatura de extrusão. Foram incorporados até 8% de PCMs nos filamentos e avaliadas as propriedades térmicas e mecânicas dos fios com eles produzidos. Os resultados obtidos permitiram concluir pela existência de uma relação proporcional inversa entre a resistência mecânica dos fios e a concentração de microcápsulas de PCMs aplicada. Os fios produzidos foram posteriormente utilizados na construção de tecidos, tendo-se comprovado a sua capacidade de autorregulação térmica.

Um dos processos que mais se destaca na aplicação das microcápsulas de PCMs em tecidos é o *coating*. Consiste na aplicação de um material, normalmente no estado líquido, a uma superfície na qual se forma posteriormente um filme contínuo ou descontínuo no decurso de um processo de termofixação. O *coating* designa não só a película resultante à superfície do material têxtil, mas também o próprio processo de aplicação (Wicks Jr et al., 1985). Podem utilizar-se inúmeras variantes do método de aplicação, como o *knife-over-roll*, *pad-dry-cure*, *dip coating*, entre outros, tendo como principais áreas de utilização o vestuário, aplicações técnicas e médicas, acessórios e indústria automóvel. Os materiais de mudança de fase mais utilizados são as parafinas, devido ao inerente baixo custo de aplicação, ao facto de não serem tóxicas nem corrosivas e à facilidade de manipulação para atuarem a diferentes intervalos de temperatura (Singha, 2012).

A adesão do filme ao material têxtil é promovida através da utilização de agentes ligantes, ou *binders*, os quais são também responsáveis pela fixação e manutenção das microcápsulas na estrutura, sendo frequente o uso de ligantes termoplásticos à base de poliuretano ou acrílicos (Cardoso and Gomes, 2009). Para facilitar a aplicação, podem ser adicionados solventes à mistura, de forma a ajustar a sua viscosidade. As formulações podem ser divididas em 3 grupos: com solventes, livres de solventes ou à base de água (Ghosh, 2006).

Zhang et al. (2014) avaliaram a influência da velocidade de agitação e da concentração dos reagentes no diâmetro, morfologia, comportamento e estabilidade térmica de microcápsulas de melamina-formaldeído. O processo de microencapsulamento foi realizado através de polimerização *in situ*. Os resultados obtidos permitiram associar a existência de alterações morfológicas, menor rugosidade e diminuição exponencial do diâmetro e distribuição das microcápsulas, com o aumento de velocidade de agitação e o incremento da concentração dos reagentes utilizados, no caso o ciclohexano e estireno-anidrido maleico.

O incremento na velocidade de agitação e o teor de copolímero de estireno e anidrido maleico resultaram em microcápsulas de maior estabilidade térmica, enquanto que a concentração de ciclohexano não interferia nesta propriedade. Ficou igualmente demonstrado que o aumento de velocidade de agitação afetou significativamente o mecanismo de cristalização das microcápsulas. Foram observados 2 picos na curva de arrefecimento, no qual a relação entre a área integrada do pico nas temperaturas menores aumentava de acordo com a diminuição do diâmetro (Zhang et al., 2004).

Shin et al. (2005b) utilizaram o método de polimerização *in situ* para obtenção de microcápsulas de melamina e formaldeído com o núcleo de eicosano. Após aplicadas em malha de poliéster, pelo processo de *pad-dry-cure*, utilizando um ligante de poliuretano, foram avaliadas a capacidade térmica e resistência à lavagem das malhas tratadas. Foi possível confirmar a existência de microcápsulas depositadas nas fibras e nos interstícios do material mesmo após 5 lavagens, apresentando este a capacidade de 40% de armazenamento de calor. Após 10 e 20 lavagens continuaram a encontrar-se microcápsulas entre as fibras. A capacidade de armazenamento de calor aumentou proporcionalmente com a concentração de microcápsulas presentes, verificando-se, no entanto, que a concentração de ligante utilizada provocava um efeito isolante.

No estudo apresentado por Sánchez-Silva, et al. (2011) foram avaliados diferentes PCMs comercializados, quanto à sua adequação para a microencapsulação por polimerização em suspensão. O método foi adotado pela sua simplicidade e baixo custo. O monômero utilizado para a formação da parede foi o estireno e após a adição do iniciador peróxido de benzoílo, ocorreu a polimerização interfacial. Os PCMs com a temperatura de fusão mais conveniente (31°C) e maior eficiência de encapsulação (49,5%) foram aplicados a diferentes peças de vestuário. As análises de DSC mostraram que os tecidos revestidos com 35% em peso de microcápsulas, apresentavam alterações ao nível da sua capacidade de termorregulação e que esta mesma não sofre alterações significativas após vários ciclos de aquecimento/arrefecimento (Sánchez-Silva et al., 2011).

Fortuniak et al. (2013) desenvolveram um processo de microencapsulamento de *n*-eicoisano por co-emulsificação com polissiloxano, polímero estável química e termicamente. Os resultados foram avaliados por microscopia eletrônica de varrimento, microscopia óptica, calorimetria diferencial de varrimento e análise termo-óptica. Foram obtidas microcápsulas com diâmetros na ordem de 5-20 µm, esféricas ou pouco distorcidas, função de alterações introduzidas no início do processo,

especificamente no tempo de hidrosililação. As microcápsulas produzidas se mostraram estáveis e com comportamento térmico sem alterações no processo de fusão e cristalização após 50 ciclos.

As microcápsulas de dupla parede constituem uma alternativa quando se pretende um melhor desempenho. Apresentam maior estabilidade térmica, química e mecânica, assim como maior capacidade de controlo no caso de atuarem em mecanismos de libertação controlada (Sauca and Zhang, 2013).

Su et al. (2007), avaliaram as propriedades mecânicas e térmicas de PCMs duplamente microencapsulados com resina de melamina-formaldeído. O método escolhido foi a polimerização *in situ*, desenvolvida em 2 etapas de forma a permitir controlar o processo de polimerização. Como principais resultados, o estudo demonstrou que as microcápsulas de parede dupla apresentavam estrutura mais estáveis, mais elásticas e capazes de suportar níveis de pressão mais elevados. Termicamente, não foram registadas grandes diferenças entre as amostras de parede simples e de parede dupla, atingindo uma gama de temperatura de 20-25°C em 20 minutos contra 18-28°C conforme a referência.

Zhang et al. (2014), revestiram *n*-hexadecano com paredes duplas de poliestireno, recobertas com óxido de grafeno modificado, o qual atuou também como estabilizador na reação de emulsão Pickering. As microcápsulas obtidas foram submetidas a análise térmica e avaliação da estabilidade química e inflamabilidade. A estabilização proporcionada pela utilização do óxido de grafeno modificado permitiu um índice de encapsulamento de 78,5%, além de uma proteção acrescida do material do núcleo, devido à sua distribuição na superfície das microcápsulas e às suas propriedades naturais que lhe permitem atuar como elemento barreira. De acordo com os autores, os PCMs recobertos com um único invólucro não protegeram eficazmente o material do núcleo, no que se refere à sua libertação e evaporação. O material apresentou boa estabilidade térmica.

1.1.5 PCMs e materiais têxteis respiráveis

A grande variedade de processos de produção de microcápsulas permite uma vasta possibilidade de combinações entre os princípios ativos que se pretendem encapsular e a constituição da parede de revestimento das microcápsulas, existindo alguns estudos que referem inclusivamente a possibilidade de aplicação de revestimentos funcionalizados (Ghosh, 2006). As aplicações por

coating com utilização de ligantes tendem a influenciar negativamente algumas das propriedades dos materiais têxteis. No decorrer do processo, a superfície do substrato sofre modificações que induzem alterações em algumas das propriedades mais diretamente relacionadas com os níveis de conforto percebidos pelos utilizadores, tais como a permeabilidade ao ar e ao vapor de água, que no seu conjunto condicionam a respirabilidade dos materiais. De igual forma, a resistência à tração é também drasticamente afetada (Shin et al., 2005b).

Os ligantes possuem de maneira geral maior condutividade térmica que o ar retido entre as fibras, razão pela qual quanto maior for a quantidade de ligante utilizado, maior será a condutividade térmica do material tratado. Este efeito contraria o propósito da aplicação de PCMs em materiais têxteis, uma vez que a realização destes tratamentos visa a obtenção de materiais com maior isolamento térmico (Gomes and Lima, 2012). Embora a utilização de ligantes nas aplicações por *coating*, possibilite reter nas fibras uma maior quantidade de microcápsulas, os efeitos colaterais produzidos ao nível do desempenho do material, em especial no que se refere à sua respirabilidade, devem ser considerados (Shin et al., 2005b).

Tendo em conta todas as desvantagens associadas à utilização de ligantes na aplicação de microcápsulas de PCMs aos materiais têxteis, Hartmann et al. (2007) desenvolveram um processo de aplicação por *coating* que não afeta de forma tão negativa a respirabilidade e a capacidade de absorção de água dos materiais, permitindo em simultâneo a obtenção de materiais com maior flexibilidade, melhor toque e melhor solidez à lavagem dos tratamentos realizados. O processo é desenvolvido através da aplicação de microcápsulas que contêm grupos reativos na sua parede, os quais podem reagir quimicamente com o ligante e com a fibra na qual são aplicados.

Foram igualmente descritas novas abordagens para a aplicação de PCMs aos materiais têxteis, nomeadamente através da utilização de microcápsulas reativas, eliminando dessa forma a necessidade da utilização de ligantes. Gomes et al. (2006) patentearam a aplicação de microcápsulas contendo PCMs que podem ser ligadas às fibras através de grupos funcionais existentes nas paredes da cápsula. Estas microcápsulas podem ser aplicadas a materiais têxteis compostos por diferentes tipos de fibras, através de processos de esgotamento, impregnação ou pulverização. Esta estratégia de ligação permite evitar a utilização de ligantes, com as vantagens inerentes em termos das propriedades finais do material, como o isolamento térmico, respirabilidade e rigidez do material. Existe, no entanto, o risco de a quantidade de microcápsulas ligadas não ser suficiente para que se obtenham os efeitos de termorregulação pretendidos.

Gomes & Lima (2012) patentearam a produção de microcápsulas de parede dupla, em que a parede externa, termoplástica, possibilita a sua aplicação a substratos têxteis sem a utilização de ligantes. As microcápsulas são aplicadas e fundidas individualmente com as fibras, sem que ocorra a formação de filmes que poderiam afetar a flexibilidade e a respirabilidade do substrato. São aplicadas através de tratamentos térmicos, a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ou de fusão da parede termoplástica, a qual depende do polímero termoplástico utilizado. Este tipo de microcápsulas permite encapsular PCMs ou outros compostos, tais como antimicrobianos e perfumes, para posterior libertação nos produtos têxteis.

A aplicação de microcápsulas reativas de PCMs foi aplicada na produção de um forro termorregulador de não tecido para aplicação em fatos de combate a incêndios. Comparou-se o uso de PCMs revestidos com PMMA copolimerizado com PPBBA, PCMs revestidos com PMMA copolimerizado com PAM e tratado com óxido de zinco e a aplicação de microcápsulas tratadas previamente com ácido bórico e posteriormente com agentes retardadores. As amostras foram avaliadas segundo o teste de chama padrão EN532. Avaliou-se também a resistência à lavagem, a capacidade térmica e o toque e rigidez das diferentes amostras. Verificou-se que as amostras em que tinham sido aplicadas microcápsulas de parede dupla reprovaram no teste de chama. Uma pequena quantidade de ligantes era suficiente para influenciar negativamente esta propriedade. Já as amostras em que as microcápsulas tinham sido aplicadas com ácido bórico demonstraram resistência à chama apresentando, contudo, pequenas alterações em termos de rigidez (Cardoso and Gomes, 2009).

A fim de melhorar o desempenho termorregulador dos materiais, Gomes et al. (2013) desenvolveram um processo para obtenção de aglomerados de microcápsulas de PCMs para aplicação em materiais fibrosos e porosos. As microcápsulas, contendo grupos funcionais livres, são aplicadas ao substrato, entre as fibras e nos seus poros, proporcionando-se as condições favoráveis para que as microcápsulas possam reagir entre si, formando aglomerados. Estes aglomerados de PCMs apresentam vantagens quanto comparados com a ligação individualizada de microcápsulas às fibras, uma vez que podem formar uma rede que reveste as fibras e contribui para aumentar a sua resistência mecânica, ou mesmo uma rede tridimensional que mantém as microcápsulas aprisionadas entre as fibras e nos poros, aumentando dessa forma a sua resistência ao atrito e à lavagem.

Wang et al. (2006) investigaram o comportamento de PCMs aplicados em fatos de proteção térmica inteligentes. O estudo avaliou quatro combinações de tecidos numa câmara térmica (-15°C) e em manequim com simulação da temperatura do corpo humano (33°C). Os tecidos avaliados eram constituídos por 4 camadas: camada interna em algodão, camada externa de tecido respirável e impermeável, terceira camada de um não tecido de poliéster de maior espessura e 4 combinações de tecidos na segunda camada (combinação de não tecido com tecido condutor sem aquecimento (A), não tecido revestido com PCM e tecido condutor sem aquecimento (B), não tecido e tecido condutor com aquecimento (C), não tecido revestido com PCM e tecido condutor com aquecimento (D). Foram utilizados sensores de temperatura e humidade e apresentados como resultados a significativa capacidade de melhor distribuição de temperatura dos tecidos condutores. Embora exista uma pequena diferença em relação à temperatura atingida entre as combinações D e C, a utilização de PCMs reduz em aproximadamente 30% a necessidade de fornecimento de energia. Assim, o corpo humano reduz a perda de calor nestas condições (Wang et al., 2006).

1.1.6 Outras aplicações de PCMs em materiais têxteis

Boh & Knez (2006) avaliaram o microencapsulamento de óleos repelentes, antimicrobianos e PCMs à base de parafina, em microcápsulas de melamina-formaldeído, obtidas por polimerização *in situ*. No decurso deste estudo, foi prestada especial atenção à identificação das propriedades da parede das microcápsulas consideradas ideais para a sua aplicação em materiais têxteis, em especial no que se refere à sua permeabilidade e sensibilidade à pressão. As microcápsulas de PCMs obtidas apresentaram diâmetro médio de 3 a 6 µm e foram aplicadas por *coating*. Os resultados obtidos permitiram concluir que as características das paredes das microcápsulas consideradas ideais, variavam em função do tipo de material encapsulado. Assim, as cápsulas deveriam permitir a libertação lenta por difusão ou evaporação no caso dos repelentes, serem impermeáveis e sensíveis à pressão, no caso da encapsulação dos antimicrobianos e impermeáveis e com elevada resistência mecânica no caso da encapsulação de PCMs.

Yan et. al. (2013) avaliaram o desempenho de tecidos termorreguladores de viscose Outlast® com seda, quando sujeitos a processos de descolagem enzimática e tingimento. Para tal, avaliaram as alterações produzidas ao nível das propriedades térmicas dos materiais, resultantes da aplicação de microcápsulas de PCM à base de parafina, com paredes de poliuretano, tendo verificado que o tecido tratado apresentou redução de entalpia endotérmica após realização dos

processos de acabamento. As microcápsulas foram obtidas por meio de policondensação, do tipo *core-shell*, apresentando superfície lisa e diâmetro médio de 3 μm . Quando aplicadas por *coating*, conduziram a uma melhoria no comportamento térmico do material tratado.

Karthikeyan et. al. (2014) produziram nanocápsulas de ureia-formaldeído contendo PCMs à base de parafina, obtidas por polimerização *in situ*. Aplicaram-nas em tecido de algodão por processos *pad-dry-cure*, recorrendo para o efeito à utilização de um ligante à base de poliuretano. Os resultados obtidos permitiram concluir que se produziu um aglomerado de nanocápsulas com diâmetros na ordem de 200-400 nm, de forma esférica e superfície lisa. Constatou-se de igual forma que, os materiais tratados com as diferentes concentrações de PCM testadas, situadas entre 20 e 40% sobre peso do substrato, não apresentaram diferenças significativas entre si, no que se refere à resistência à tração ou perda de massa. Quanto ao comportamento térmico, os materiais testados revelaram capacidade de armazenamento de calor latente e estabilidade química. O estudo realizado mostrou também que a capacidade de armazenamento térmico está diretamente relacionada com a concentração de PCMs aplicados ao substrato.

Khan e Pervez (2015) propuseram a criação de materiais têxteis capazes de atuarem em situações de desconforto térmico. Para tal, usaram polietilenoglicol 1000 como PCMs, numa concentração de 2,5% e procederam à sua encapsulação em alginato de sódio. As microcápsulas obtidas foram aplicadas num substrato têxtil 100% em algodão, utilizando para o efeito uma pasta ligante de base acrílica. Procederam então à otimização do processo de fixação, avaliando a sua eficácia através do recurso a diversos tipos de técnicas analíticas, nomeadamente FTIR, SEM e DSC. Os resultados obtidos permitiram concluir que a incorporação de 2,5% de PEG no substrato têxtil se revelou suficiente para se obter um armazenamento de energia térmica superior ao patenteado pelas amostras sem tratamento. Os autores referiram, no entanto, a necessidade de realização de mais estudos utilizando diferentes concentrações de PEG, no sentido de aprofundar o estudo realizado.

1.1.7 Caracterização e desempenho de materiais com PCMs

Inicialmente, os PCMs foram utilizados no desenvolvimento de fatos destinados aos astronautas, com o intuito de lhes conferir uma proteção adequada contra as variações extremas de temperatura registadas no espaço. Entretanto, com o passar dos anos, a sua utilização foi-se generalizando, estendendo-se gradualmente a outras áreas mais comuns (Mondal, 2008), tendo

sempre como objetivo último a obtenção de materiais com desempenho térmico adequado à finalidade pretendida. Para que tal possa acontecer é necessário proceder a uma seleção criteriosa dos PCMs, de forma a garantir que os respectivos pontos de fusão se situam no intervalo de temperaturas considerado de interesse para cada uma das aplicações específicas. Nesse sentido, deverá escolher-se um determinado tipo de PCM ou uma combinação deles, sendo que neste caso, a quantidade relativa de cada um, deverá permitir uma resposta eficaz no intervalo de temperaturas a que o material têxtil vai ser submetido. Se tal acontecer, os materiais tratados proporcionarão características de conforto térmico ou barreira térmica, quando sujeitos a mudanças extremas de temperatura (Salaun et al., 2010).

No processo de seleção dos PCMs, para além do respectivo ponto de fusão, deverá também ser considerada a sua estabilidade e o seu custo. Os PCMs com pontos de fusão inferiores a 15°C são habitualmente aplicados em sistemas de ar condicionado, enquanto os materiais com ponto de fusão superiores a 90°C têm maior utilização na área dos sistemas de refrigeração. Os demais materiais, cujos pontos de fusão se situam entre estas duas temperaturas, podem ter diferentes utilizações, constituindo os sistemas de aquecimento solar um dos exemplos da sua aplicação (Farid et al., 2004).

A aplicação de PCMs pode ser feita nos mais variados tipos de produtos, muitos deles de base têxtil, onde se destacam as roupas de cama, roupas desportivas, aplicações médicas, sapatos e acessórios e materiais têxteis para aplicação na construção civil, como ilustra a Figura 3 (Onofrei et al., 2010).



Figura 3. Aplicações de PCMs (Onofrei et al., 2010).

Os PCMs são produzidos e comercializados por empresas espalhadas por todo o mundo. A BASF (Alemanha), a Climator (Suécia), a Cristópia (França), a EPS (Reino Unido), a Devan (Bélgica), a Mitsubichi Chemicals (Japão) e Rubitherm (Alemanha) são exemplos. São produzidos e comercializados vários tipos de PCMs, como a mistura de parafinas e sais hidratados, na forma de encapsulados, granulados, etc. Podemos assim encontrar no mercado PCMs com diferentes intervalos de temperatura de transição, de forma a que se possam adequar a cada tipo de aplicação específica. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de PCMs microencapsulados comercialmente disponíveis, com indicação do fornecedor, nome comercial e respectivas propriedades.

Tabela 1. PCMs comercializados (BASF, 2014; Chemicals, 2014; Climator, 2014; Cristopia, 2014; Devan, 2014; EPS, 2014; Rubitherm, 2014).

Fornecedor	Nome Comercial	PCM	Temperatura de Fusão (°C)	Calor de Fusão (Kj/Kg)
BASF	Micronal DS 5000	Parafina	23	41
	Micronal DS 5001	Parafina	26	110
Climator	ClimSel C-21	Hidrato de Sal	-21	± 180
	ClimSel C 32	Hidrato de Sal	32	± 160
Cristopia	AN.15	-	-15,4	-
	AN.06	-	-5,5	-
EPS	E-10	Eutéticos	-10	286
	S-32	Sal Hidratado	32	200
	A-32	Parafina	32	130
Devan	Thermic P	Parafina	28 a 30	144
	Thermic G	Parafina	28 a 30	191
Mitsubishi	STL 27	Sal Hidratado	27	213
	STL 52	Sal Hidratado	52	201
Rubitherm	RT 28 HC	Parafina	28	245
	SP 31	Sal Hidratado	31 a 33	220
	SP 58	Sal Hidratado	56 a 59	250

Atualmente, existem no mercado PCMs com as características adequadas às aplicações têxteis, tal como se pode constatar pela análise da Tabela 1. No entanto, muito ainda há a investigar acerca da sua aplicação aos materiais fibrosos no sentido de produzir materiais multifuncionais, com propriedades termorreguladoras, mas sem prejuízo do seu desempenho ao nível da respirabilidade e da resistência mecânica. Por outro lado, a integração da aplicação dos PCMs nas demais etapas do processo de acabamento têxtil carece de análise aprofundada.

1.2 Têxteis antimicrobianos

Os materiais têxteis, sobretudo os de origem natural, são há muito tempo reconhecidos como meios susceptíveis de proliferação microbiana. Possibilitam o desenvolvimento de fungos e bactérias, uma vez que funcionam para esses microrganismos como fontes de energia ou de

retenção de nutrientes devido à sua estrutura molecular. Além disso, proporcionam ambientes quentes e húmidos ideais para a sua proliferação. As fibras sintéticas são mais resistentes ao ataque microbiano por serem hidrofóbicas. Todavia, independentemente da sua origem, a maioria dos materiais fibrosos possibilita a propagação dos microrganismos (Jafary et al., 2015; Purwar and Joshi, 2004; Vigo, 2001).

O problema da proliferação microbiana também afeta diretamente os utilizadores dos produtos têxteis, já que os microrganismos podem provocar, maus odores, irritações e mesmo infecções em alguns casos. Dada a necessidade de proteger os materiais têxteis de alterações estéticas indesejáveis e prevenir problemas relacionados a higiene e saúde do utilizador, a produção de materiais têxteis com acabamentos antimicrobianos tem aumentado ao longo dos últimos anos (Gao and Cranston, 2008; Lacasse and Baumann, 2004; Purwar and Joshi, 2004). Usam-se têxteis antimicrobianos na produção dos mais diversos tipos de produtos, desde de simples artigos de decoração, a têxteis técnicos, aplicados a vestuário desportivo e de proteção até artigos para aplicação médica (Ristić et al., 2011; Sedlarik, 2013).

1.2.1 Bactérias, fungos e materiais têxteis

As bactérias e os fungos são considerados os principais reponsáveis pela degradação dos materiais têxteis, destacando-se também como os microrganismos mais frequentemente disseminados por eles (Kim and Sun, 2001; Lacasse and Baumann, 2004; Szostak-Kotowa, 2004).

As bactérias são microrganismos procariotas de dimensões microscópicas e possuem formas variadas, bacilos, cocos, cocobacilos, em forma de virgula ou espiral. As bactérias apresentam uma estrutura simples, apresentada na Figura 4, exteriormente podem possuir *pili* (ou fimbrias), responsáveis pela fixação da bactéria junto ao meio, possuem a cápsula como forma de proteção, os flagelos que auxiliam na mobilidade, em forma de hélices. Internamente a parede celular, composta pelo peptidoglicano que dá a rigidez à célula e a membrana citoplasmática que possui internamente citoplasma, ribossomas e nucleóide, a membrana funciona como uma espécie de barreira permeável, a controlar o fluxo de materiais para o citoplasma (Kayser et al., 2005; Vasanthakumari, 2007).

As bactérias podem ser classificadas como Gram-positivas e Gram-negativas de acordo com as características da sua parede celular. As bactérias Gram-positivas possuem uma parede celular

espessa, cuja constituição se divide em peptidoglicano, ácidos teicóicos e ácidos lipoteicóicos. As bactérias Gram-negativas possuem maior complexidade de parede celular, com duas camadas externas. Neste caso, após a membrana celular existe uma fina camada de peptidoglicano e externamente uma camada assimétrica constituída de lipopolissacarídeo (LPS) (Kayser et al., 2005; Murray et al., 2010).

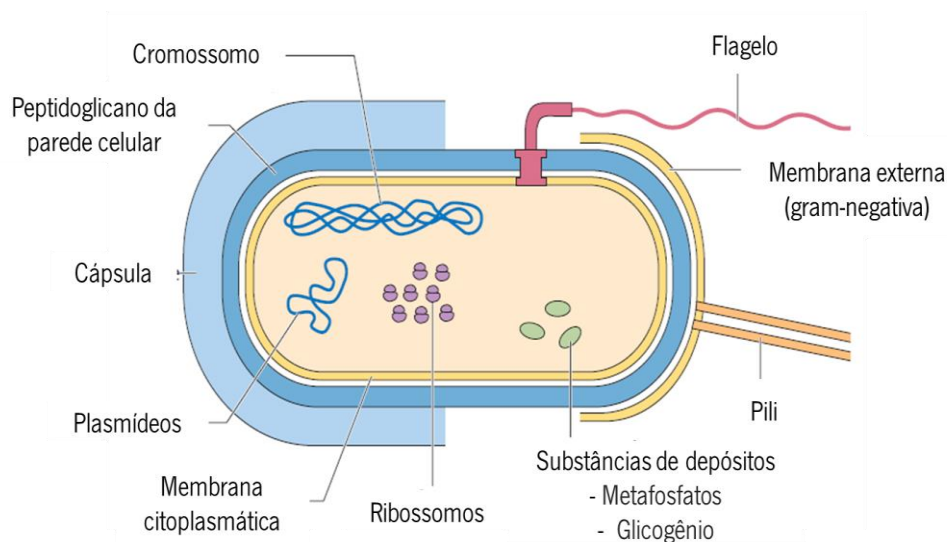


Figura 4. Estrutura morfológica das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (Kayser et al., 2005).

Os fungos são considerados organismos eucarióticos, que englobam as leveduras, os bolores e os cogumelos presentes na natureza. A parede celular é maioritariamente constituída por hidratos de carbono (β -glucanos, quitina e mananos). A sua composição e estrutura modifica-se de acordo com a espécie em causa e as condições ambientais. Os fungos possuem como elemento morfológico básico a hifa; e uma teia de hifas forma um micélio, assumindo como forma básica uma levedura (Kayser et al., 2005; Murray et al., 2010).

As infecções superficiais por fungos e bactérias são muito comuns. As infecções por dermatófitos afetam de 20 a 25% da população mundial e constituem um grave problema de saúde pública. Estes fungos metabolizam a queratina presente nos cabelos e unhas. As infecção fúngicas da unha, onicomicose, representam 50% de todas as infecções da unha. *Tinea pedis*, também conhecido como pé de atleta, é uma infeção relacionada com fungos altamente contagiosos. *Trichophyton rubrum* e *Trichophyton mentagrophytes* são as espécies mais frequentemente envolvidas. Leveduras, particularmente a *Candida albicans* e *Candida parapsilosis*, são também agentes infecciosos relevantes. Além da inflamação, o tecido danificado resultante da infeção

torna-se mais vulnerável a infecções bacterianas e espécies como *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* podem estar envolvidas como agentes infecciosos primários ou secundários (Ghannoum and Isham, 2014; Sanada et al., 2014).

1.2.2 Degradação das fibras celulósicas por ação microbiana

A superfície têxtil pode apresentar ótimas condições para a adesão dos microrganismos, condição necessária para que estes possam degradá-la (Gao and Cranston, 2008). No entanto, essa acção vai depender do tipo de microrganismo e das características do material, nomeadamente no que diz respeito à sua composição química e carga superficial, para além de condições ambientais tais como pH, humidade, temperatura e a presença de compostos orgânicos, inorgânicos e oxigénio (Sedlarik, 2013; Szostak-Kotowa, 2004).

As características de adesão também condicionam a formação de biofilmes, em que as bactérias se distribuem à superfície em comunidades estruturadas, coordenadas e funcionais. Estas comunidades biológicas encontram-se embebidas em matrizes poliméricas produzidas pelas próprias bactérias. Nesta situação, a acção antimicrobiana torna-se mais difícil e a dose letal de agentes a serem utilizados para a eliminação dos microrganismos tem de ser maior (Sedlarik, 2013; Vigo, 2001).

Como dito anteriormente, os materiais de origem natural são há muito tempo reconhecidos como meios propensos à proliferação microbiana (Borkow and Gabbay, 2008; Gutarowska et al., 2016). De um modo geral, os microrganismos aderem a superfície, onde ocorre a proliferação das células e respectiva produção de enzimas extracelulares, bem como de excrementos e ácidos. Como consequência ocorre a biodegradação do material, com redução do grau de polimerização dos polímeros e a produção de produtos desagradáveis responsáveis pelos maus odores (Falkiewicz-Dulik et al., 2010). De facto, tanto as bactérias como os fungos promovem a hidrólise enzimática da celulose, para disporem da glucose que é a sua principal fonte de carbono, resultando na degradação da fibra celulósica. Neste processo enzimático intervêm sinergicamente três tipos de enzimas, a exoglucanase (CBH) que atua na quebra de dissacarídeos na região cristalina da fibra, a endoglucanase (EG) que actua nos oligossacarídeos presentes na região amorfa e a (1,4)- β -D-glucosidase que hidrolisa a celobiose e a celotriose, além dos oligossacarídeos da glucose. Assim, a distribuição de regiões cristalinas e amorfas no polímero vai influenciar diretamente no grau de

degradação da celulose provocada pelos microrganismos (Buschle-Diller et al., 1994; Falkiewicz-Dulik et al., 2010; Szostak-Kotowa, 2004).

1.2.3 Mecanismo de ação dos agentes antimicrobianos

A maioria dos agentes antimicrobianos utilizados na indústria têxtil são também aplicados noutros setores de atividade, de que são exemplo a indústria alimentar ou a farmacêutica. Esses produtos estão disponíveis em larga escala no mercado e muitos delas manifestam excelente desempenho noutras área de aplicação, revelando, no entanto, uma redução substancial da sua eficácia quando aplicados aos materiais têxteis devido a questões relacionadas com a acessibilidade do agente ativo ao substrato e à diminuição da sua concentração nos materiais no decorrer da sua utilização e lavagem (Gao and Cranston, 2008; Windler et al., 2013).

Os compostos antimicrobianos devem cumprir alguns requisitos para serem utilizados em materiais têxteis: devem influenciar o menos possível a qualidade do material, devem apresentar efeito durável e de largo espectro de ação tanto quanto possível, ser compatíveis com outros produtos e processos e terem um custo competitivo. Além disso devem cumprir as exigências de legislação, nomeadamente no que se refere ao nível de toxicidade apresentada (Gao and Cranston, 2008; Pavlidou, 2005).

A ação antimicrobiana pode ser classificada como biocida ou bioestática, em função do mecanismo de atuação do agente antimicrobiano em causa. Os agentes classificados como biocidas, tais como os bactericidas e os fungicidas, atuam eliminando os microrganismos, enquanto os produtos bioestáticos, como os bacteriostáticos e os fungistáticos, atuam inibindo a sua proliferação. A atividade biológica apresentada pelo material têxtil, estará dependente da concentração destes agentes ativos no substrato, muitos deles aplicados através de operações de acabamento (Simoncic & Tomsic 2010).

A seleção do tipo de acabamento antimicrobiano a aplicar nos materiais têxteis está intimamente relacionada com a sua utilização. Assim, os produtos com características bioestáticas podem ser muito interessantes para aplicação em artigos de desporto, evitando a proliferação de microrganismos e combatendo a degradação do material e a formação de odores indesejáveis. Por outro lado, a aplicação de agentes biocidas é mais comum no desenvolvimento de têxteis

médicos, uma vez que é nestes casos necessário assegurar a completa desinfecção das superfícies dos materiais, reduzindo dessa forma o risco de transmissão de doenças.

Existe uma concentração mínima para que os compostos exibam atividade antimicrobiana. No caso dos compostos biocidas é descrita como *concentração mínima letal (CML)* e no caso dos biostáticos é referida como *concentração mínima inibitória (CMI)* (Simoncic & Tomsic 2010).

Em geral, os agentes antimicrobianos podem ser divididos quanto a forma de atuação em dois grandes grupos, os que atuam por difusão e os que actuam por contacto. A ação por difusão implica que os agentes antimicrobianos incorporados no material sejam libertados para o meio, um processo vulgarmente denominado por *leaching*. Devido a esta necessidade de migração do agente da matriz para o exterior do têxtil, ele não pode estar ligado quimicamente a fibra. Normalmente esta estratégia, ainda que eficiente, implica uma concentração alta de antimicrobiano e baixa durabilidade de efeito, para além do risco potencial de contato direto com a pele, podendo este ser absorvido e possibilitar o aparecimento de alergias e irritações (Ristić et al., 2011; Timofeeva and Kleshcheva, 2011; Uddin, 2014).

Os agentes antimicrobianos que atuam por contato, sem possibilidade de migração ou libertação do substrato, são potencialmente mais inócuos para o usuário. Atuam de maneira direta nos microrganismos presentes na superfície da fibra e têm maior durabilidade de efeito. Apresentam, contudo, a desvantagem de poderem ter a sua acessibilidade reduzida por acção de outros compostos aplicados à superfície do material (Simoncic & Tomsic 2010; Timofeeva & Kleshcheva 2011).

Independentemente do mecanismo de libertação do agente antimicrobiano, há a considerar o mecanismo de ação que depende da sua composição química e estrutural. Há vários mecanismos de ação a considerar para os agentes antimicrobianos. No entanto, a maioria deles atua danificando a parede celular dos microrganismos, seja pela degradação da membrana, inibição do metabolismo, modificação na permeabilidade ou impedimento de ação enzimática e protéica (Gao and Cranston, 2008; Pavlidou, 2005).

1.2.4 Incorporação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis

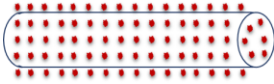


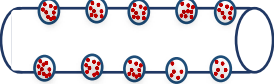
A aplicação de acabamentos antimicrobianos em materiais têxteis faz-se através de métodos que promovam a eficiência e a durabilidade do efeito pretendido, sem prejuízo do desempenho intrínseco dos materiais. Nesse sentido é necessário ter em consideração o tipo de fibras a serem tratados e o tipo de agentes ativos que lhe são aplicados (Gao and Cranston, 2008; Heine et al., 2012; Windler et al., 2013). A Tabela 2 apresenta as estratégias mais comuns de incorporação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis.

Os processos de aplicação podem ser divididos em categorias, diferenciando-se na forma como o agente ativo é incorporado na fibra ou matriz polimérica. Podem ser adicionados diretamente na matriz polimérica, seja simultaneamente ao processo de extrusão ou anteriormente a este, e o método deve garantir uma libertação lenta do princípio ativo. Viável para aplicação em fibras sintéticas, não funcionando bem em fibras celulósicas (Gao et al., 2008; Heine et al., 2012). Podem ser aplicados aos materiais, promovida a adsorção na forma livre ou encapsulada. Poderão depois ficar retidos na matriz por *entrapment* ou reagirem quimicamente (Mao, 2002). Teoricamente, os melhores métodos para a obtenção de acabamentos antimicrobianos duráveis implicam reação química mas, para isso, é necessário que a fibra disponha de grupos funcionais reativos onde ancorar os compostos ativos (Mao, 2002; Ristić et al., 2011).

Muitas vezes, para aumentar a solidez do acabamento antimicrobiano com compostos que não têm condição de reagirem com o material têxtil, usam-se resinas como estratégia de fixação. Este método pode ser aplicado em todos os tipos de fibras (Mao, 2002; Sedlarik, 2013).

A aplicação de agentes encapsulados também pode implicar reação para além de adsorção, dependendo da composição química das cápsulas e das fibras. (Mao, 2002). Há outras estratégias de encapsulação, para além das cápsulas, que também podem ser utilizadas para incorporar agentes antimicrobianos. Entre eles destacam-se as partículas e as ciclodextrinas, que serão mais detalhadamente descritos abaixo. Muitas vezes, como estratégia de aumentar o espectro de ação, conjugam-se diferentes compostos aproveitando as sinergias da sua aplicação conjunta.

Tabela 2. Estratégias mais comuns de incorporação dos agentes antimicrobianos nos materiais têxteis (Mao, 2002; Pavlidou, 2005; Ristić et al., 2011).

<i>Processos mais comuns</i>	<i>Ligação agente antimicrobiano-estrutura têxtil</i>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Adição de compostos ativos à matriz polimérica ✓ Microencapsulamento do princípio activo e adição à matriz polimérica 	<p>(Adsorvido no substrato)</p> 
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Impregnação dos agentes ativos e fixação com resinas ✓ Aplicação por revestimento ✓ Aplicação <i>layer-by-layer</i> 	<p>(Adsorvido à superfície)</p> 
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Modificação química da fibra por introdução de grupos reactivos e reação com os agentes ativos ✓ Modificação química da fibra por copolimerização de enxerto ✓ Microencapsulamento do princípio activo e fixação a fibra 	<p>(Ligado quimicamente)</p>  

1.2.5 Compostos antimicrobianos de origem sintética

Dentre a gama de agentes antimicrobianos disponíveis, os compostos de síntese são os que dominam o mercado (Windler et al., 2013). Grande parte destes compostos atuam por difusão, ou seja, a concentração ativa do composto no material vai sendo libertada progressivamente. Assim, a eficiência destes produtos tende a diminuir com os processos de lavagem a que os materiais tenham de ser sujeitos, para além de se ter de considerar o impacto da sua libertação para o meio ambiente. Neste conjunto de compostos químicos encontram-se corantes sintéticos, compostos de amónio quaternário, derivados do siloxano e compostos de poli(hexametilenobiguanidina), assim como aminas halogenadas e sais metálicos, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Antimicrobianos aplicados a fibras de algodão e respectiva estrutura química (Gutarowska and Michalski, 2012; Moraes et al., 2016; Ristić et al., 2011).

Agente antimicrobiano	Estrutura química
Compostos de amônio quaternário	<p>Ex: sal de amônio mono quaternário (Brometo de alquil-trimetil amônio).</p>
Triclosano	
Polihexametileno de biguanida (PHMB)	
N-halamina	<p>Ex: Metacrilato de N-cloro-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo</p>
Metais e sais metálicos (nanopartículas)	Ex: TiO_2 , Zn, Ag
Zeólitas	$A_{y/m}^{m+} = [(SiO_2)_x * (AlO_2^-)_y] * zH_2O$

a) Corantes sintéticos

Os corantes de complexo metálico apresentam frequentemente ação antimicrobiana. Por isso, para além de tingirem, podem também conferir atividade contra determinados microrganismos.

Mas, alguns corantes foram produzidos especificamente para serem também antimicrobianos. É o caso de corantes azo obtidos por reação com o sal de cloreto de sulfanilamidodiazônio ou de corantes catiónicos por adição covalente de um grupo amônio quaternário ao cromóforo. No entanto, estes corantes não apresentaram grande durabilidade de ação (Gao and Cranston, 2008).

b) Compostos quaternários de amônio

Estes compostos são uma classe química de agentes ativos catiónicos, muito utilizados como agentes desinfetantes e bacterostáticos. Normalmente apresentam cadeias carbonadas entre 12 e 18 átomos e a sua ação deve-se à presença de um átomo de azoto com carga positiva. Atuam nos microrganismos ao nível da membrana celular e da desnaturação de proteínas provocando ruptura celular. Mesmo após a inativação dos microrganismos, os grupos quaternários de amônio ligados ao substrato têxtil continuam capazes de continuar a atividade antimicrobiana. Podem ser aplicados a fibras de algodão, de lã, de poliéster e de poliamida (Donnell and Russel, 1999; Gao and Cranston, 2008; Windler et al., 2013).

c) Triclosano

O triclosano (2,4,4-tricloro-2-hidroxidifenil éter), é um agente antimicrobiano que foi muito utilizado no acabamento têxtil. Apresenta efeito bactericida e bacteristático. Trata-se de um composto fenólico clorado que atua na inibição de crescimento microbiano por meio de impedimento da síntese de ácidos gordos e enzimas, resultando na ruptura da parede celular e morte (Uddin, 2014; Windler et al., 2013). Hoje a sua utilização é contra-indicada por razões que se prendem com questões de toxicidade na sua produção. Não é permitido o seu uso em materiais têxteis com rótulos ecológicos, como o OEKO-TEX® 100 (OEKO-TEX®, 2017).

d) Polihexametileno de biguanida (PHMB)

Os derivados de polihexametileno de biguanida, são aminas poliméricas catiónicas usadas principalmente como desinfetantes e antissépticos em hospitais, na indústria alimentar ou em piscinas. São agentes antimicrobianos eficazes no combate a bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e fungos. Podem ser aplicados a fibras celulósicas e a lã, uma vez que podem formar ligações iónicas ou pontes de hidrogénio com estas fibras. Atuam ao nível dos fosfolípidos aniónicos da membrana externa das bactérias. A sua ação aumenta com o grau de polimerização da biguanida (Donnell and Russel, 1999; Ristić et al., 2011; Timofeeva and Kleshcheva, 2011).

e) N-halaminas

Estes compostos são utilizados em larga escala como desinfetantes, muito frequentemente no tratamento de água. Podem ser aplicados a fibras sintéticas e celulósicas. O mecanismo de atuação desta classe de polímeros ou copolímeros baseia-se no facto de possuírem um ou mais átomos de halogénio ligados de forma covalente ao átomo de azoto, que podem ser trocados para o meio ambiente e inativar ou inibir a atividade celular quando em contato com os microrganismos. Impedindo os processos enzimáticos e metabólicos dos microrganismos ocasionam a sua morte (Ristić et al., 2011; Timofeeva and Kleshcheva, 2011).

Tecidos tratados com N-halaminas podem ser recarregados com cloro usando soluções de hipoclorito, aumentando desta maneira a durabilidade do efeito antimicrobiano. Esta possibilidade de recarga é interessante mas apresenta problemas no que diz respeito à perda de resistência e amarelecimento dos tecidos, condicionando a sua aplicação (Ristić et al., 2011; Timofeeva and Kleshcheva, 2011).

f) Metais e sais metálicos

Os sais metálicos e as partículas com metais vêm sendo aplicados na indústria para conferir propriedades antimicrobianas aos materiais. A avaliação do desempenho antimicrobiano destes compostos tem sido amplamente estudada uma vez que apresentam atividade mesmo em muito baixas concentrações (Uddin, 2014). Nas aplicações industriais, destacam-se as formas em nanopartículas uma vez que possuem elevada área específica de superfície, o que possibilita o aumento da concentração de átomos metálicos retidos, intensificando a atividade antimicrobiana (Saengkiattiyut et al., 2008).

Aplicam-se em fibras sintéticas diretamente na extrusão ou em fibras naturais no acabamento. Neste último caso, o maior desafio reside na adsorção e durabilidade destes processos. Nanopartículas de CuO, ZnO e TiO₂ são bons agentes antimicrobianos utilizados no acabamento têxtil, mas as partículas com prata são as mais usadas (Gao and Cranston, 2008; Morais et al., 2016; Ristić et al., 2011).

Os antimicrobianos à base de prata apresentam-se em três formas principais: os sais de prata, prata metálica e sistemas de libertação de íons de prata. Podem apresentar-se como partículas (até 10 µm) ou nanopartículas (tendo 3 dimensões na escala de 1 a 100 nm). Os sais de prata,

frequentemente cloreto de prata e as formas particuladas são as mais utilizadas no acabamento antimicrobiano de materiais têxteis (Burkhardt et al., 2011; Windler et al., 2013).

Nos materiais com libertação de íons de prata incluem-se os fosfatos de zircônio de prata e as zeólitas com prata (Windler et al., 2013). Neste caso, os materiais utilizados como matriz têm uma morfologia e distribuição de tamanho que pode ser da ordem dos *microns*, não podendo, nesse caso, ser definido como nanomaterial (Burkhardt et al., 2011). Atuam por meio da libertação de íons de prata quando em contato com os fluidos, por exemplo, do exsudado de uma ferida. Ligam-se aos grupos dissulfeto (-S-S-) e sulfidrilos (-SH) das proteínas da parede celular, causando uma interrupção dos processos metabólicos, inibindo o crescimento e ocasionando a morte celular.

Os acabamentos a base de nanopartículas de prata são muito eficazes contra bactérias Gram-positivas embora ligeiramente menos ativas contra Gram-negativas e fungos. Atuam por exemplo contra *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumonia* (Morais et al., 2016; Saengkiettiyut et al., 2008; Uddin, 2014). Aplicam-se, muitas vezes, usando agentes de reticulação para melhorar a solidez mas essa fixação pode influenciar a sua libertação. Além disso, as características físicas e químicas da fibra e a quantidade de prata aplicada também interfere na durabilidade de efeito conseguido (Gao and Cranston, 2008).

São conhecidos e preocupantes os efeitos por acumulação de prata, quer a nível humano quer noutras espécies vivas, por isso têm vindo a ser realizados esforços significativos pela indústria na procura de novos produtos antimicrobianos que minimizem a quantidade de prata usada sem prejuízo do efeito pretendido (Morais et al., 2016; Uddin, 2014).

g) Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é considerado quimicamente e biologicamente um material inerte, condutor e com atividade fotocatalítica quando exposto à luz. Devido às suas propriedades e baixo custo, é cada vez mais utilizado e nas mais diversas áreas, por exemplo como aditivo em alimentos, produtos farmacêuticos, tintas e cosméticos. Nos últimos anos também tem crescido a sua utilização em aplicações têxteis. Tem a vantagem de permitir conferir opacidade e brancura a formulações e apresenta estabilidade química em meios ácidos e básicos. Em tamanho nanométrico apresenta diferentes propriedades físicas devido ao facto de apresentar maior área

superficial, o que tem permitido aumentar extraordinariamente o seu âmbito de aplicação (Castellote and Bengtsson, 2011; Skocaj et al., 2011).

O pó de TiO_2 apresenta-se em três fases cristalinas polimórficas naturais, anatase, rutilo (mais estável) e broquita, com partículas na ordem de 230 nm que dispersam a luz visível. A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende da combinação de uma série de parâmetros estruturais, tais como estrutura cristalina e fase, tamanho do cristalito e morfologia e o tamanho das partículas. Na fase anatase o óxido de titânio exibe atividade fotocatalítica mais eficiente devido à sua elevada mobilidade eletrônica, densidade e constante dielétrica baixas e elevada capacidade de hidroxilação (Castellote and Bengtsson, 2011; Skocaj et al., 2011; Tang et al., 1994).

A atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 pode ser estimulada por meio de irradiação UV (A,B e C), luz visível, fluorescente e radiação de raios-X, e os radicais gerados são altamente reativos na maioria das substâncias orgânicas (Skocaj et al., 2011; Tang et al., 1994).

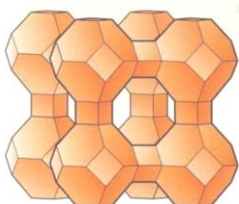
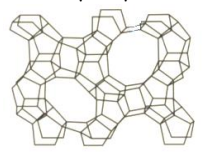

A ação antimicrobiana fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 é conhecida desde 1985, mas o seu mecanismo não é completamente compreendido. Sabe-se que as nanopartículas podem inativar as enzimas celulares e danificar o DNA e que o efeito varia de acordo com o tamanho das NPs, no entanto, existem vários mecanismos propostos (Fujishima et al., 2008; Haghi et al., 2012; Tomšič et al., 2015). As TiO_2 NP, sob irradiação, geram espécies de oxigênio extremamente reativas que, quando colocadas em contato com as células microbianas induzem uma oxidação enzimática intracelular e resultam na diminuição da atividade respiratória e consequente na morte da célula (Matsunaga et al., 1988; Tomšič et al., 2015). Mas, a peroxidação dos componentes fosfolipídicos polinsaturados da membrana (Maness et al., 1999; Sunada et al., 2003), ou a decomposição da parede celular e subsequentemente da membrana celular, resultando numa perda de componentes intracelulares, são também propostas (Lu et al., 2003). Por outro lado, há unanimidade de opinião sobre o efeito de espécies reativas de oxigênio como OH^* , HO_2^* e O_2^* na falência de funções essenciais dependentes da estrutura de membrana intacta (Maness et al., 1999; Tomšič et al., 2015).

h) Zeólitas com prata

As zeólitas são alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos que tem como característica uma estrutura porosa de canais bem definidos (Williams and Gagan, 2002; Zhu et al., 1998). São constituídos por AlO_2 e SiO_2 , que formam blocos tetraédricos adjacentes ligados

por um oxigênio partilhado. Apresentam-se tridimensionalmente como cubos, prismas hexagonais e octaédricos (Weitkamp, 2000). As disposições dos blocos são regulares, formando os poros com aberturas que podem bloquear a entrada de moléculas maiores; os poros podem ser orientados numa, duas ou três direções, assumindo estruturas de 1D, 2D e 3D (Park and Jiang, 2010). Na Tabela 4 são listadas algumas zeólitas importantes, assim como suas principais características, nomenclatura e dimensão dos poros.

Tabela 4. Características das zeólitas (Williams and Gagan, 2002).

Zeólitas	Código	Dimensão dos poros (nm)	Tetraedros Si/Al (secção transversal dos poros)	Estrutura
Zeólita A	LTA	0,41 (circular)	8	 (LTA)
Erionite	ERI	0,36 x 0,51	8	
ZSM-5	MFI	0,53 x 0,56	10	 (MFI)
ZSM-11	MEL	0,53 x 0,54	10	
Zeólita X e Y	FAU	0,74 (circular)	12	 (FAU)
Modernite (poros em 2 direções)	MOR	0,65 x 0,70	12	

A formula geral das zeólitas é $A_{y/m}^{m+} = [(SiO_2)_x * (AlO_2^-)_y] * zH_2O$, sendo A um catião com carga m, (x+y) o número de tetrahedro, (x/y) é a estrutura Si/Al. Considerando as cargas do Silício (-4) e Alumínio (-3) a carga global da estrutura é negativa e pode ser equilibrada com a carga catiónica de metais. LTA e FAU têm sido as estruturas mais aplicadas como catalizadores e materiais de troca iônica ou adsorventes, uma vez que a forma e tamanho dos poros e característica hifilicidade podem proporcionar adsorção ou rejeição de moleculas. Assim, usam-se na filtração de água, como adsorventes para óleo, para captura de metais pesados e sistemas de purificação (Tekin et al., 2015; Weitkamp, 2000; Zaarour et al., 2014; Zhu et al., 1998).

As zeólitas podem ser dopadas com iões e nanopartículas de prata, utilizando para isto uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) (Jiraroj et al., 2014) e aplicadas em polímeros e fibras. Apresentam um ótimo efeito bactericida, mesmo quando comparado com triclosano, e com um risco menor em termos de segurança (Nakane et al., 2006).

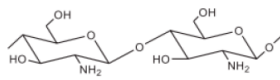
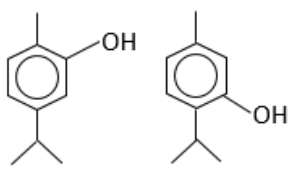
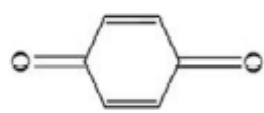
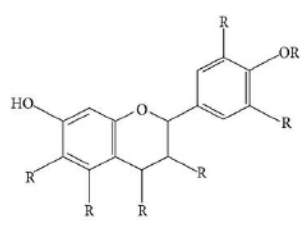
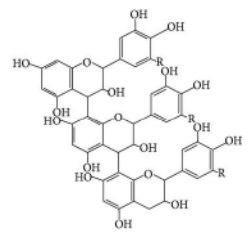
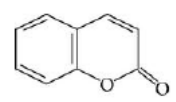
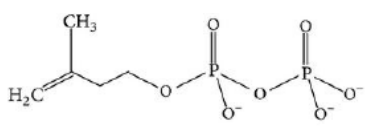

As nanopartículas de prata que estão incorporadas no interior da zeólita não entram diretamente em contato com a superfície do tecido. Antes, ocorre uma difusão do iões a partir do interior que depende diretamente da humidade do meio, uma vez que essa libertação é o resultado da dissociação de complexos em que o metal está ligado. O efeito de libertação controlada depende dos compostos químicos utilizados (El-Ola, 2008).

1.2.6 Compostos antimicrobianos de origem natural

Os agentes antimicrobianos de origem natural são considerados como uma interessante alternativa aos antimicrobianos químicos, uma vez que são genericamente seguros, sem reações adversas e não tóxicos. Esta percepção tem justificado uma infinidade de pesquisas para testar a eficácia antimicrobiana de agentes bioativos provenientes de plantas (Simoncic & Tomsic 2010; Ristić et al. 2011). Mas, os agentes de origem natural têm, muitas vezes, como principal desvantagem a impossibilidade de interação química com as fibras, refletindo desta forma numa baixa resistência a lavagem. Por isso, a indústria tem utilizado como estratégia de os proteger e fixar a microencapsulação (Gouveia, 2010).

Na sua grande maioria, estes agentes antimicrobianos naturais são extraídos de plantas, mas existem outros de diferente proveniência como é o caso de aminoácidos, corantes naturais e o quitosano. A Tabela 5 apresenta alguns agentes naturais com interesse no contexto têxtil, mostrando a sua estrutura química.

Tabela 5. Agentes antimicrobianos de origem natural e respectiva estrutura química (Gao and Cranston, 2008; Morais et al., 2016; Ristić et al., 2011).

Agente antimicrobiano	subclasse	Estrutura química
Quitosano	Polímero	
	Fenóis	 <p>Carvacrol e timol</p>
	Quinonas	
Fenólicos	Flavanoides	
	Taninos	
	Cumarina	
Terpenóides alcanóides		
Lectina e polipéptidos		

a) Corantes naturais

Os corantes naturais são frequentemente extraídos de plantas, embora possam também ser obtidos a partir de minerais, animais e insetos. Além de cor também podem conferir propriedades antimicrobianas aos substratos tratados devido a presença de taninos na sua estrutura química (Ristić et al., 2011).

b) Aminoácidos

Há aminoácidos e peptídeos (AMPs) envolvidos em mecanismos de defesa naturais e por isso encontrados em todos os organismos vivos. Muitas vezes apresentam amplo espectro de atividade antimicrobiana, tanto contra bactérias Gram-positivas como Gram-negativas. A sericina, por exemplo, é uma proteína existente na seda e tem propriedades antimicrobianas e de resistência ao UV (Gouveia, 2010; Ristić et al., 2011). Há vários mecanismos propostos para a ação dos aminoácidos nos diferentes processos celulares internos dos microrganismos. Depende do tamanho, estrutura conformacional ou predominante dos aminoácidos pode matar ou inibir o crescimento de vários microrganismos (Sobczak et al., 2013).

c) Quitosano

A quitina é um polímero natural existente nos crustáceos e esqueletos de insetos. É o biopolímero mais utilizado a seguir à celulose. Trata-se de um polissacárido, constituído por unidades monoméricas de D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina, com peso molecular aproximado de 400.000 (Heine et al., 2012). Por seu lado, o produto de desacetilação da quitina, o quitosano, é um polissacarídeo com propriedade de inibição no crescimento de microrganismos. Ambos são compostos sem toxicidade, biodegradáveis e biocompatíveis.

A acção antimicrobiana do quitosano é atribuída à sua estrutura policatiónica. Sugere-se que o quitosano, a um valor de pH inferior a 6,3, em que as suas moléculas se apresentam carregadas positivamente pela protonação dos grupos amina, tem capacidade de interagir com os aminoácidos presentes na superfície da membrana dos microrganismos, como no caso dos ácidos teicóicos das bactérias Gram-positivas, desencadeando uma sequência de alterações que se traduzem na modificação da sua permeabilidade, o que leva, em última instância, à morte celular (Peña et al., 2013; Raafat et al., 2008).

O nível de atividade que apresenta está relacionado com características intrínsecas do material e com condições ambientais, como é o caso do grau de desacetilação, do grau de polimerização, da massa molecular, do pH do meio e, naturalmente, do microrganismo alvo (Gao & Cranston 2008; Simoncic & Tomsic 2010). Muitos dos antibacterianos usados em diversas aplicações industriais são derivados do quitosano (Heine et al., 2012). Na têxtil usa-se quitosano em acabamento de fibras de algodão, poliéster e lã, obtendo materiais com atividade antimicrobiana contra um amplo espectro de microrganismos, incluindo fungos e algas (Morais et al., 2016).

d) Compostos derivados de plantas

Os extratos vegetais, óleos essenciais e respectivos compostos ativos foram isolados, identificados e caracterizados, considerando o reconhecimento da sua importância como materiais antimicrobianos potencialmente não tóxicos e não-alérgicos. Várias plantas medicinais como *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Origanum compactum*, *Salvia officinalis*, *Artemisia absinthium* e *Lavandula angustifolia* foram estudadas e responsabilizados pela ação antimicrobiana os compostos metabolitos secundários produzidos pelas plantas. Assim, importa considerar os compostos fenólicos, terpenos, alcaloides, lectinas, polipéptidos e poliacetilenos, assim como, uma subclasse destes compostos fenólicos, que incluem os fenóis e polifenóis, constituídos pelos ácidos fenólicos, quinonas, flavonas, flavonoides e taninos na avaliação destas propriedades (Cowan 1999; Joshi et al. 2007; Pinto et al. 2009; Simoncic & Tomsic 2010; Pinto et al. 2013).

Entre os diversos biocidas naturais, o óleo de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) é um dos que possui propriedades antimicrobianas, fitotóxicas e insecticidas elevadas, o que pode ser atribuído à presença de compostos fenólicos, especialmente timol (5-metil-2-(1-metiletil) fenol) e carvacrol (2-metil-5-(1-metiletil) -fenol) (Abbaszadeh et al., 2014; Kalembe and Kunicka, 2003; Mota et al., 2012; Nostro et al., 2007; Pina-Vaz et al., 2004). Para além disso, o carvacrol e o timol têm sido descritos como tendo ação anti-inflamatória, antioxidante, anti-leishmaniose e anti-tumoral, assumindo importância considerável como componentes alternativos ao mercado de produção de agentes terapêuticos (Nostro et al., 2007; Porte and Godoy, 2001).

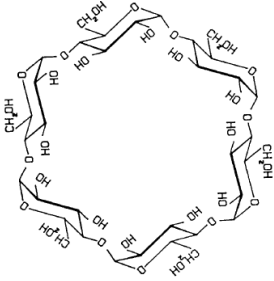
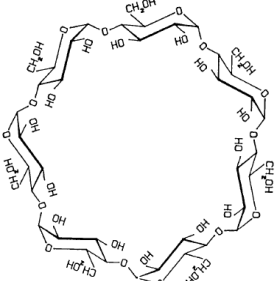
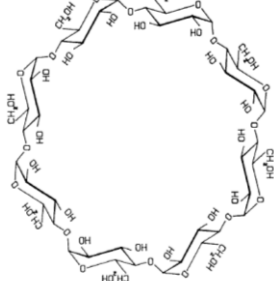
1.2.7 Encapsulação e libertação controlada de agentes antimicrobianos

A encapsulação em CD pode ser interessante na aplicação de extratos de óleos essenciais naturais ou dos respectivos agentes ativos fenólicos. Isto porque a incorporação direta destes agentes naturais em têxteis apresenta problemas de estabilidade e de durabilidade de ação, sobretudo quando sujeitos a processos de lavagem, uma vez que não se fixam ao material (Ristić et al., 2011). Assim, as moléculas de ciclodextrinas podem ser utilizadas com o intuito de encapsular e proteger os componentes fenólicos, como o carvacrol e timol, e permitir posterior a libertação controlada destes princípios ativos (Abbaszadeh et al., 2014; Kalembe and Kunicka, 2003; Nostro et al., 2007).

Um conceito cada vez mais adoptado para a funcionalização de substratos têxteis baseia-se na ligação permanente dos compostos, tais como as ciclodextrinas (CD), na superfície do material (Buschmann et al., 1998; Cabrales et al., 2012; Del Valle, 2004; Marques, 2010; Szenté and Szejtli, 2004). As CD são açúcares cíclicos obtidos através da degradação enzimática do amido, sendo que as mais comuns são a α , β e γ , as CD com 6, 7 e 8 unidades de glicose respectivamente. No entanto, as β -CD são amplamente utilizadas no acabamento têxtil devido ao facto do diâmetro da sua cavidade ser mais adequado, o que permite a formação de complexos de inclusão estáveis com um grande número de compostos interessantes como antimicrobianos, anti-UV ou cosméticos (Bhaskara-Amrit et al., 2011; Buschmann et al., 2001), sendo particularmente útil para a estabilização de agentes ativos (Abdel-Mohdy et al., 2008; Vyas et al., 2008).

De entre todos os derivados de β -CD, a monoclorotriazinil-beta-ciclodextrina (MCT- β -CD) é o mais interessante a ser utilizado em substratos celulósicos devido ao processo de ligação simples em condições relativamente suaves. Os grupos monoclorotriazinilo da CD reagem por um mecanismo de substituição nucleofílica e formam ligações covalentes com grupos os grupos hidroxilos da celulose (Bereck, 2010; Reuscher and Hirsenkorn, 1996). Na Tabela 6 apresentam-se a alfa, beta e gama CD e respectivas características estruturais e de solubilidade.

Tabela 6. Características das ciclodextrinas (Marques, 2010; Szejtli, 2004).

Ciclodextrinas			
	α-Ciclodextrina	β-Ciclodextrina	γ-Ciclodextrina
Estrutura			
Unidades de glucose	6	7	8
Massa molecular	972	1135	1297
Diâmetro da cavidade central (nm)	0,5 – 0,6	0,6 – 0,8	0,8 – 1,0
Diâmetro da periferia externa central (nm)	1,4 – 1,5	1,5 – 1,6	1,7 – 1,8
Solubilidade em água (25°C g/L)	140	180	220

O mecanismo de inclusão envolve o deslocamento da água da cavidade hidrofóbica da CD pela molécula hóspede. Os complexos hospedeiro-hóspede são energeticamente favoráveis (Szejtli, 1998) (Bhaskara-Amrit et al., 2011; Buschmann et al., 2001). De facto, a superfície externa das CDs apresenta caráter hidrofílico enquanto que a sua cavidade possui um caráter hidrófobo. Esta característica deve-se à existência de grupos hidroxilos primários orientados na extremidade do anel mais largo e de grupos hidroxilos secundários na outra extremidade do anel, ambos orientados para o lado de fora. As moléculas de caráter mais apolar alojam-se no interior (Cabrales et al., 2012; Del Valle, 2004). Dessa forma, as CDs têm solubilidade em água e capacidade de formação de complexos de inclusão com compostos apolares, desde que compatíveis geometricamente com a sua cavidade (Szejtli, 2004). O ajuste interior da molécula encapsulada

pode ocorrer parcialmente ou de maneira integral, podendo a ciclodextrina bloquear ou expor os seus locais reativos (Marques, 2010).

Nas interações entre o hóspede e a CD não ocorrem ligações químicas covalentes, nem o composto fica fechado dentro da estrutura macromolecular, o que torna este tipo de complexação único em termos de comportamento enquanto modelador da liberação de compostos (Del Valle, 2004; Marques, 2010). A Figura 5 representa a forma como ocorre a complexação com CD.

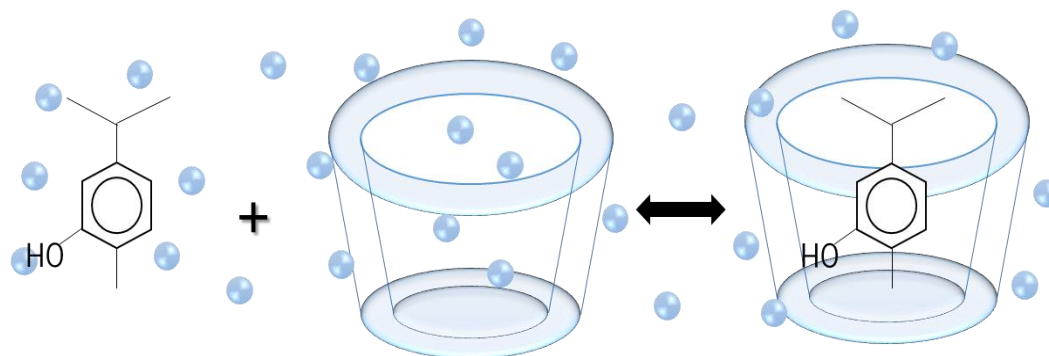


Figura 5. Mecanismo de complexação com CD (Marques, 2010; Szejtli, 2004).

1.2.8 Formulações antimicrobianas comerciais

Conforme abordado anteriormente, os agentes antimicrobianos podem ser incorporados diretamente na matriz polimérica ou aplicados na superfície das fibras quer na forma livre quer na forma encapsulada. Esta funcionalização antimicrobiana dos materiais têxteis a nível industrial pode ser feita através de operações de acabamento e usa uma vasta gama de produtos existentes no mercado para esse efeito. Abaixo apresentam-se alguns dos mais usados.

A Tabela 7 apresenta alguns exemplos de produtos oferecidos por grandes empresas ao nível mundial. Há produtos para diferentes aplicações e com diferentes princípios ativos. Apresentam-se na forma de encapsulados, produtos para revestimento, entre outras formas, podendo ser adequados a necessidades específicas.

Tabela 7. Agentes antimicrobianos para aplicações têxteis disponíveis no mercado (Morais et al. 2016; Simoncic & Tomsic 2010; Uddin 2014).

Fornecedor	Nome Comercial	Princípio ativo
Arch Chemicals	Reputex 20	PHMB
BASF	Irgaguard® (série B)	prata
	Irgaguard® 1000	triclosano
Fuji Chemical Industries Ltd	Bactekiller®	iões metálicos
Fuji-Spinning	Chitopoly®	quitosano
Medtronic	Kendall™	PHMB
Rudolf	Ruco-Bac EXE	amónio quaternario
Sciessent	Agion®	zeólitas com prata
Sterling Fibers, Inc.	BiofresH™	triclosano
Thomson Research Associates	Silpure	sais de prata
	Ultrafresh	agentes não-iônicos
Toyobo	Biosil	amonio quaternario
Unitika	Eosy®	quitosano

Referências

- Abbaszadeh, S., Sharifzadeh, A., Shokri, H., Khosravi, A.R., Abbaszadeh, A., 2014. Antifungal efficacy of thymol, carvacrol, eugenol and menthol as alternative agents to control the growth of food-relevant fungi. *J. Mycol. Med.* 24, 51–56.
- Abdel-Mohdy, F.A., Fouda, M.M.G., Rehan, M.F., Aly, A.S., 2008. Repellency of controlled-release treated cotton fabrics based on cypermethrin and prallethrin. *Carbohydr. Polym.* 73, 92–97.
- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Sol. Energy* 30, 313–332.
- Arshady, R., 1992. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid Polym. Sci.* 270, 717–732.
- BASF, 2014. BASF, [WWW Document]. URL http://www.micronal.de/portal/load/fid443847/BASF_Micronal_PCM_Brochure_2009_English.pdf%3E (accessed 11.25.15).
- Bereck, A., 2010. Cyclodextrins in textile finishing: Fixation and analysis. *Adv. Mater. Res.* 93–94, 1–4.
- Bhaskara-Amrit, U.R., Agrawal, P.B., Warmoeskerken, M.M.C.G., 2011. Applications of β -Cyclodextrins in textiles. *Autex Res. J.* 11, 94–101.
- Boh, B., Frère, Y., 2013. Microencapsulation by chemical methods: A solution for the past or future. *Bioencapsulation Innov.* 3, 1–2.
- Boh, B., Knez, E., 2006. Microencapsulation of essential oils and phase change materials for applications in textile products. *Indian J. Fibre Text. Res.* 31, 72–82.
- Boh, B., Sumiga, B., 2008. Microencapsulation technology and its applications in building construction materials. *RMZ - Mater. Geoenvironment* 55, 329–344.
- Boh, B., Sumiga, B., 2013. In situ polymerisation microcapsules. *Bioencapsulation Innov.* 3, 4–5.
- Borkow, G., Gabbay, J., 2008. Biocidal textiles can help fight nosocomial infections. *Med. Hypotheses* 70, 990–994.
- Burkhardt, M., Englert, M., Iten, R., Schäfer, S., 2011. Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie — Massenflüsse und Behandlungsverfahren.
- Buschle-Diller, G., Zeronian, S.H., Pan, N., Yoon, M.Y., 1994. Enzymatic Hydrolysis of Cotton, Linen, Ramie, and Viscose Rayon Fabrics. *Text. Res. J.* 64, 270–279.
- Buschmann, H.-J., Denter, U., Knittel, D., Schollmeyer, E., 1998. The use of Cyclodextrins in textile processes — An overview. *J. Text. Inst.* 89, 554–561.
- Buschmann, H.J., Knittel, D., Schollmeyer, E., 2001. New textile applications of cyclodextrins. *J. Incl. Phenom.* 40, 169–172.
- Cabrales, L., Abidi, N., Hammond, A., Hamood, A., 2012. Cotton fabric functionalization with cyclodextrins. *J. Mater. Environ. Sci.* 3, 561–574.
- Cardoso, I., Gomes, J.N.R., 2009. The application of microcapsules of PCM in flame resistant non-woven materials. *Int. J. Cloth. Sci. Technol.* 21, 102–108.
- Castellote, M., Bengtsson, N., 2011. Principles of TiO₂ Photocatalysis. In: Ohama, Y., Van Gemert, D. (Eds.), *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. pp. 1–5.
- Chemicals, M., 2014. Mitsubishi Chemicals, [WWW Document]. URL http://www.mitsubishichem-hd.co.jp/english/group/group_outline/chemical.html (accessed 11.25.15).
- Climator, 2014. Climator, [WWW Document]. URL <http://climator.com/> (accessed 11.25.15).

- Cowan, M.M., 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Microbiol. Rev.* 12, 564–582.
- Cristopia, 2014. Cristopia, [WWW Document]. URL <https://www.cristopia.com/> (accessed 11.25.15).
- Del Valle, E.M.M., 2004. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochem.* 39, 1033–1046.
- Devan, 2014. Devan, [WWW Document]. URL <http://www.devan.net/> (accessed 11.25.15).
- Donnell, G.M.C., Russel, A.D., 1999. Antiseptics and Disinfectants : Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 12, 147–179.
- El-Ola, S.M.A., 2008. Recent Developments in Finishing of Synthetic Fibers for Medical Applications. *Des. Monomers Polym.* 11, 483–533.
- EPS, 2014. EPS, [WWW Document]. URL <http://www.epsltd.co.uk/> (accessed 11.25.15).
- Erkan, G., 2004. Enhancing the thermal properties of textiles with phase change materials. *Res. J. Text. Appar.* 8, 57–64.
- Falkiewicz-Dulik, M., Janda, K., Wypych, G., 2010. Handbook of biodegradation, biodetroration, and biostabilization. Toronto: Chemtec Publ.
- Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., Al-Hallaj, S., 2004. A review on phase change energy storage: Materials and applications. *Energy Convers. Manag.* 45, 1597–1615.
- Fortuniak, W., Slomkowski, S., Chojnowski, J., Kurjata, J., Tracz, A., Mizerska, U., 2013. Synthesis of a paraffin phase change material microencapsulated in a siloxane polymer. *Colloid Polym. Sci.* 291, 725–733.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63, 515–582.
- Gao, C., Kuklane, K., Holmér, I., 2008. The Heating Effect of Phase Change Material (PCM) Vests on a Thermal Manikin in a Subzero Environment. In: 7th International Thermal Manikin and Modelling Meeting - University of Coimbra, September 2008. p. 5.
- Gao, Y., Cranston, R., 2008. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Text. Res. J.* 78, 60–72.
- George, A., 1989. Phase change thermal storage materials. In: Guyer, C. (Ed.), *Hand Book of Thermal Design*. McGraw Hill Book Co.
- Ghannoum, M., Isham, N., 2014. Fungal nail infections (Onychomycosis): A never-ending story? *PLoS Pathog.* 10, 1–5.
- Ghosh, S.K., 2006. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. *Funct. Coatings By Polym. Microencapsul.* 1–28.
- Gomes, J.I.N. da R., Lima, C.J.E., 2012. Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. US008329223B2.
- Gomes, J.I.N.D.R., Vieira, R.M.M.V., Barros, S.M.P.C.B., 2006. Microcapsules with functional reactive groups for binding to fibres and process of application and fixation. US 8,404,345 B2.
- Gomes, J.I.N.D.R., Vieira, R.M.M.V., Ribeiro, A. filipe da S., Barros, S.M.P.C., 2013. Processes for the formation of agglomerates of microcapsules of phase change materials (PCM) and application in fibrous or porous polymeric materials. EP 2 069 570 B1.
- Gouveia, I.C., 2010. Nanobiotechnology: A new strategy to develop non-toxic antimicrobial textiles. *J. Biotechnol.* 150, 349–349.
- Gulrajania, M.L., Gupta, D., 2011. Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian J. Fibre Text. Res.* 36, 388–397.

- Gutarowska, B., Michalski, A., 2012. Microbial Degradation of Woven Fabrics and Protection Against Biodegradation. In: Jeon, Ha.-Y. (Ed.), *Woven Fabrics*. InTech, pp. 267–296.
- Gutarowska, B., Pietrzak, K., Machnowski, W., Milczarek, J., 2016. Historical textiles – a review of microbial deterioration analysis and disinfection methods. *Text. Res. J.* 0, 1–19.
- Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, M.B., Seyyed, S., Faraz, M., Sayyadifar, F., Ghaedi, M., 2012. Antimicrobial effect of TiO₂ nanoparticles on pathogenic strain of *E. coli*. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.* 3, 621–624.
- Hartmann, M., Dolan, J.G., Eyal, A., 2007. Coated Articles Formed of microcapsules with reactive functional groups. WO2007/130709.
- Heine, E., Knops, H.G., Schaefer, K., Vangeyte, P., Moeller, M., 2012. Antimicrobial Functionalisation of Textile Materials. In: *Materials Science*. pp. 23–38.
- Iqbal, K., Sun, D., 2015. Development of thermal stable multifilament yarn containing micro-encapsulated phase change materials. *Fibers Polym.* 16, 1156–1162.
- Jafari, R., Khajeh Mehrizi, M., Hekmatimoghaddam, S., Hosseini, A., Jebali, A., 2015. Antibacterial property of cellulose fabric finished by allicin-conjugated nanocellulose. *J. Text. Inst.* 106, 683–689.
- Jamekhorshid, A., Sadrameli, S.M., Farid, M., 2014. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 31, 531–542.
- Jiraroj, D., Tungasmita, S., Tungasmita, D.N., 2014. Silver ions and silver nanoparticles in zeolite A composites for antibacterial activity. *Powder Technol.* 264, 418–422.
- Joshi, M., Ali, S.W., Rajendran, S., 2007. Antibacterial finishing of polyester/cotton blend fabrics using neem (*azadirachta indica*): A natural bioactive agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 793–800.
- Kalemba, D., Kunicka, A., 2003. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr. Med. Chem.* 10, 813–829.
- Karthikeyan, M., Ramachandran, T., Shanmugasundaram, O.L., 2014. Synthesis, characterization, and development of thermally enhanced cotton fabric using nanoencapsulated phase change materials containing paraffin wax. *J. Text. Inst.* 105, 1279–1286.
- Kayser, F.H., Bienz, K. a, Eckert, J., Zinkernagel, R.M., 2005. *Medical Microbiology*, Thieme. ed, New York. Stuttgart.
- Keyan, K., Ramachandran, T., Shumugasundaram, O.L., Balasubramaniam, M., Ragavendra, T., 2012. Microencapsulation of PCMs in Textiles: A Review. *Artic. Des. Sch. JTATM* 7, 1–10.
- Khan, A., Pervez, N., 2015. A Study on Phase Change Material with Reference to Thermal Energy Storage by Using Polyethyleneglycol-1000 to Create Thermo-Regulating Fabric 4, 53–59.
- Kim, Y.H., Sun, G., 2001. Durable antimicrobial finishing of nylon fabrics with acid dyes and a quaternary ammonium salt. *Text. Res. J.* 71, 318–323.
- Lacasse, K., Baumann, W., 2004. *Textile Chemicals: Environmental Data and Facts*, Springer. ed. Berlin.
- Li, M., Rouaud, O., Poncelet, D., 2008. Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. *Int. J. Pharm.* 363, 26–39.
- Li, Y., 2001. The Science of Clothing Comfort. *Text. Prog.* 31, 1–135.
- Lu, Z.-X., Zhou, L., Zhang, Z.-L., Shi, W.-L., Xie, Z.-X., Xie, H.-Y., Pang, D.-W., Shen, P., 2003. Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films. *Langmuir* 19, 8765–8768.
- Magill, M.C., Hartmann, M.H., Haggard, J.S., 2003. Multi-component fibers having enhanced reversible thermal properties and methods of manufacturing thereof. US 6,855,422 B2.

- Mäkinen, M., 2006. Introduction to Phase Change Materials. In: Mattila, H.R. (Ed.), *Intelligent Textiles and Clothing*. pp. 21–33.
- Maness, P., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W. a, 1999. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 4094–4098.
- Mao, J., 2002. Durable antimicrobial finish for cotton with new technology. *AATCC Rev.* 12, 15–17.
- Marques, H.M.C., 2010. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Fragr. J.* 25, 313–326.
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N., Komine, T., 1988. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1330–1333.
- Microteklabs, 2015. Microteklabs, [WWW Document]. URL <http://www.microteklabs.com/how-do-pcms-work.html> (accessed 11.25.15).
- Mondal, S., 2008. Phase change materials for smart textiles - An overview. *Appl. Therm. Eng.* 28, 1536–1550.
- Mondal, S., 2011. Thermo-regulating textiles with phase-change materials. In: Pan, N., Sun, G. (Eds.), *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, p. 528.
- Morais, D.S., Guedes, R.M., Lopes, M.A., 2016. Antimicrobial approaches for textiles: From research to market. *Materials (Basel)*. 9, 1–21.
- Moreno, J.G., Herrera, I.C., Capuz, J.C., Simon, A.M.B., Franco, M.C., Romero, J.F.R., Palomino, J.L.V., 2012. Procedure for microencapsulation of phase change materials by spray-drying. *EP 2 119 498 A1*.
- Mota, K.S.D.L., Pereira, F.D.O., De Oliveira, W.A., Lima, I.O., De Oliveira Lima, E., 2012. Antifungal activity of thymus vulgaris l. essential oil and its constituent phytochemicals against rhizopus oryzae: Interaction with ergosterol. *Molecules* 17, 14418–14433.
- Murray, P., Rosenthal, K.S., Pfaller, M.A., 2010. *Microbiologia Médica*. Brasil: Elsevier.
- Nakane, T., Gomyo, H., Sasaki, I., Kimoto, Y., Hanzawa, N., Teshima, Y., Namba, T., 2006. New antiaxillary odour deodorant made with antimicrobial Ag-zeolite (silver-exchanged zeolite). *Int. J. Cosmet. Sci.* 28, 299–309.
- Nelson, G., 2002. Application of microencapsulation in textiles. *Int. J. Pharm.* 242, 55–62.
- Nostro, A., Roccaro, A.S., Bisignano, G., Marino, A., Cannatelli, M.A., Pizzimenti, F.C., Cioni, P.L., Procopio, F., Blanco, A.R., 2007. Effects of oregano, carvacrol and thymol on *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* biofilms. *J. Med. Microbiol.* 56, 519–523.
- Ocak, B., Gülümser, G., Baloglu, E., 2011. Microencapsulation of *Melaleuca alternifolia* (Tea Tree) Oil by Using Simple Coacervation Method. *J. Essent. Oil Res.* 23, 58–65.
- OEKO-TEX®, 2017. OEKO-TEX® [WWW Document]. URL https://www.oekotex.com/pt/business/customer_servi
- Onder, E., Sarier, N., 2015. Thermal regulation finishes for textiles. In: *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. pp. 17–98.
- Onofrei, E., Rocha, A.M., Catarino, A., 2010. Textiles integrating pcms – A review. *Technology Lx*, 109–110.
- Park, S.-E., Jiang, N., 2010. Morphological Synthesis of Zeolites. In: Cejka, J., Corma, A., Zones, S. (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley, 2010, pp. 131–150.

- Pavlidou, V., 2005. New Multifunctional Textiles: Antimicrobial Treatments. In: Application, Production and Testing International Workshop". Thessaloniki, Greece.
- Peña, A., Sánchez, N.S., Calahorra, M., 2013. Effects of chitosan on candida albicans: Conditions for its antifungal activity. Biomed Res. Int. 2013, 1–15.
- Pina-Vaz, C., Rodrigues, A.G., Pinto, E., Costa-de-Oliveira, Tavares, C., Salgueiro, L., Cavaleiro, C., Gonçalves, M.J., Martinez-de-Oliveira, J., 2004. Antifungal activity of Thymus oils and their major compounds. J. Eur. Acad. Dermatology Venereol. 18, 73–78.
- Pinto, E., Himpeng, K., Lopes, G., Vaz, S., Gonçalves, M.J., Cavaleiro, C., Salgueiro, L., 2013. Antifungal activity of Ferulago capillaris essential oil against Candida, Cryptococcus, Aspergillus and dermatophyte species. Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis. 32, 1311–1320.
- Pinto, E., Vale-Silva, L., Cavaleiro, C., Salgueiro, L., 2009. Antifungal activity of the clove essential oil from Syzygium aromaticum on Candida, Aspergillus and dermatophyte species. J. Med. Microbiol. 58, 1454–1462.
- Porte, A., Godoy, R.L.D.O., 2001. Alecrim (Rosmarinus officinalis L.): Propriedades antimicrobiana e química do óleo essencial. Bol. do Cent. Pesqui. e Process. Aliment. 19, 193–210.
- Purwar, R., Joshi, M., 2004. Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles- a Review. AATCC Rev. 4, 22–26.
- Raafat, D., Von Bargaen, K., Haas, A., Sahl, H.G., 2008. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. Appl. Environ. Microbiol. 74, 3764–3773.
- Reuscher, H., Hirsenkorn, R., 1996. BETA W7 MCT—new ways in surface modification. J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chemistry 25, 191–196.
- Ristić, T., Zemljič, L.F., Novak, M., Kunčič, M.K., Sonjak, S., Cimerman, N.G., Strnad, S., 2011. Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles. In: Méndez-Vilas, A. (Ed.), Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances. pp. 36–51.
- Rubitherm, 2014. Rubitherm, [WWW Document]. Rubtherm. URL <https://www.rubitherm.eu/> (accessed 11.25.15).
- Saengkiattiyut, K., Rattanawaleedirojn, P., Sangsuk, S., 2008. A Study on Antimicrobial Efficacy of Nano Silver Containing Textile. C. J. Nat. Sci, Spec. Nanotechnol. 7, 33–36.
- Salaun, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., 2010. Development of Phase Change Materials in Clothing Part I: Formulation of Microencapsulated Phase Change. Text. Res. J. 80, 195–205.
- Sanada, H., Nakagami, G., Takehara, K., Goto, T., Ishii, N., Yoshida, S., Ryu, M., Tsunemi, Y., 2014. Antifungal Effect of Non-Woven Textiles Containing Polyhexamethylene Biguanide with Sophorolipid: A Potential Method for Tinea Pedis Prevention. Healthcare 2, 183–191.
- Sánchez-Silva, L., Sánchez, P., Rodríguez, J.F., 2011. Effective Method of Microcapsules Production for Smart Fabrics. In: Bernardes, M.A.D.S. (Ed.), Developments in Heat Transfer. InTech, Shanghai, pp. 649–666.
- Sánchez, J.C., 2006. Têxteis Inteligentes. Rev. QuímicaTêxtil 58–77.
- Sánchez, L., Lacasa, E., Carmona, M., Rodríguez, J.F., Sánchez, P., 2008. Applying an experimental design to improve the characteristics of microcapsules containing phase change materials for fabric uses. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 9783–9790.
- Sauca, S.N., Zhang, Z., 2013. Novel double-shell microcapsules. Bioencapsulation Innov. 3, 26–27.
- Sedlarik, V., 2013. Antimicrobial Modifications of Polymers. In: Biodegradation - Life of Science. pp. 188–204.

- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C.R., Buddhi, D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 318–345.
- Shi, H.F., Zhang, X.X., Wang, X.C., Jin, N., 2004. A new photothermal conversion and thermo-regulated fibres. *Indian J. Fibre Text. Res.* 29, 7–11.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005a. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PGM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 910–915.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005b. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 2005–2010.
- Simoncic, B., Tomsic, B., 2010. Structures of novel antimicrobial agents for textiles - A review. *Text. Res. J.* 80, 1721–1737.
- Singha, K., 2012. A Review on Coating & Lamination in Textiles: Processes and Applications. *Am. J. Polym. Sci.* 2, 39–49.
- Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J., Novak, S., 2011. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiol. Oncol.* 45, 227–47.
- Sobczak, M., Debek, C., Oledzka, E., Kozłowski, R., 2013. Polymeric systems of antimicrobial peptides-strategies and potential applications. *Molecules* 18, 14122–14137.
- Su, J.F., Wang, L.X., Ren, L., Huang, Z., 2007. Mechanical properties and thermal stability of double-shell thermal-energy-storage microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 1295–1302.
- Suave, J., Dallagnol, E.C., Pezzin, A.P.T., Silva, D.A.K., Meier, M.M., Sold, V., 2006. Microencapsulação : Inovação em diferentes áreas. *Heal. Environ. Jpurnal* 7, 12–20.
- Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156, 227–233.
- Szejtli, J., 1998. Introduction and general overview of Cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 98, 1743–1753.
- Szejtli, J., 2004. Past, present, and future of Cyclodextrin research. *Pure Appl. Chem.* 76, 1825–1845.
- Szente, L., Szejtli, J., 2004. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci. Technol.* 15, 137–142.
- Szostak-Kotowa, J., 2004. Biodeterioration of textiles. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 53, 165–170.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P.E., Lévy, F., 1994. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* 75, 2042–2047.
- Tekin, R., Bac, N., Warzywoda, J., Sacco, A., 2015. Encapsulation of a fragrance molecule in zeolite X. *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 51–57.
- Thies, C., 2006. Microencapsulation. In: Seidel, A. (Ed.), *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. pp. 438–463.
- Ticsay, C., 2010. Get That “Just Right” Feel: Incorporating Phase Change Materials into textiles [WWW Document]. *Illumin.* URL <http://illuminate.usc.edu/2/get-that-34just-right34-feel-incorporating-phase-change-materials-into-textiles/1/> (accessed 9.8.16).
- Timofeeva, L., Kleshcheva, N., 2011. Antimicrobial polymers: Mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89, 475–492.
- Tomšič, B., Jovanovski, V., Orel, B., Mihelčič, M., Kovač, J., Francetič, V., Simončič, B., 2015. Bacteriostatic photocatalytic properties of cotton modified with TiO₂ and TiO₂/ aminopropyltriethoxysilane. *Cellulose* 22, 3441–3463.
- Tyagi, V.V., Buddhi, D., 2007. PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renew. Sustain. Energy Rev.*

- 11, 1146–1166.
- Uddin, F., 2014. Environmental Concerns in Antimicrobial Finishing of Textiles. *Int. J. Text. Sci.* 3, 15–20.
- Umer, H., Nigam, H., Tamboli, A.M., Nainar, M.S.M., 2011. Microencapsulation : Process , Techniques and Applications. *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* 2, 474–481.
- Vasanthakumari, R., 2007. Textbook of microbiology, BI Publica. ed.
- Vigo, L.T., Frost, C.E., 1982. Temperature-Sensitive Hollow Fibers Containing Phase Change Salts. *Text. Res. J.* 52, 633–637.
- Vigo, T.L., 2001. Antimicrobial polymers and fibers: Retrospective end prospective. In: Edwards, Vigo, T.L. (Eds.), *Bioactive Fibers and Polymers*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 175–200.
- Vigo, T.L., Frost, C.E., 1983. Temperature adaptable holow fibers containing polyethylene glycols. *J. Coat. Fabr.* 12, 243–254.
- Vyas, A., Saraf, S., Saraf, S., 2008. Cyclodextrin based novel drug delivery systems. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 62, 23–42.
- Wang, S.X., Li, Y., Hu, J.Y., Tokura, H., Song, Q.W., 2006. Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing. *Polym. Test.* 25, 580–587.
- Weitkamp, J., 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131, 175–188.
- Wicks Jr, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P., Wicks, D.A., 1985. What Are Coatings? In: Wicks Jr, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P., Wicks, D.A. (Eds.), *Organic Coatings Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc, New York, pp. 1–6.
- Williams, C., Gagan, M., 2002. Case study: Shape-selective catalysis using zeolites. In: *The Molecular World: Chemical Kinetics and Mechanism*. pp. 230–262.
- Windler, L., Height, M., Nowack, B., 2013. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. *Environ. Int.* 53, 62–73.
- Yan, C., Yu, Z., Yang, B., 2013. Improvement of thermoregulating performance for outlast/silk fabric by the incorporation of polyurethane microcapsule containing paraffin. *Fibers Polym.* 14, 1290–1294.
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., Mintova, S., 2014. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous Mesoporous Mater.* 189, 11–21.
- Zhang, X.-Z., Lewis, P.J., Chu, C.-C., 2005. Fabrication and characterization of a smart drug delivery system: Microsphere in hydrogel. *Biomaterials* 26, 3299–3309.
- Zhang, X.X., Fan, Y.F., Tao, X.M., Yick, K.L., 2004. Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing n-octadecane. *Mater. Chem. Phys.* 88, 300–307.
- Zhang, Y., Zheng, X., Wang, H., Du, Q., 2014. Encapsulated phase change materials stabilized by modified graphene oxide. *J. Mater. Chem. A* 2, 5304.
- Zhao, C.Y., Zhang, G.H., 2011. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 3813–3832.
- Zhu, G., Qiu, S., Yu, J., Sakamoto, Y., Xiao, F., Xu, R., Terasaki, O., 1998. Synthesis and Characterization of High-Quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals. *Chem. Mater.* 10, 1483–1486.

Capítulo II

Funcionalização e caracterização de algodão com materiais de mudança de fase e óleo de tomilho encapsulado em beta-ciclodextrinas

A informação incluída neste capítulo foi usada na publicação:

Scacchetti FAP et al. Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. Progress in Organic Coatings, 107, 64-74, 2017. doi 10.1016/j.porgcoat.2017.03.015.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de tecidos de algodão que conjugassem propriedades de termorregulação com características antibacterianas e antifúngicas. A funcionalização do material foi feita usando um processo de acabamento simples, que consistiu na aplicação de microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM), monoclorotriazinil- β -ciclodextrina (MCT- β -CD) e óleo de tomilho. Os tecidos resultantes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), Microscopia Eletrônica de Varriente (SEM), ângulo de contacto e termografia de infravermelho. O mecanismo de liberação do óleo de tomilho também foi analisado assim como a atividade antibacteriana e antifúngica apresentada pelos materiais. Verificou-se que amostras tratadas com 20 μ l/ml de óleo de tomilho mostravam mecanismos anómalos de liberação do óleo, de acordo com o modelo de Korsmeyer-Peppas e atividade contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Trichophyton rubrum*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Candida albicans*. Concluiu-se que a aplicação de mPCM com óleo de tomilho encapsulado em MCT- β -CD poderá ser uma opção interessante para produzir materiais com propriedades de termorregulação, que poderão ser aplicados na prevenção de infecções, nomeadamente nas dermatofitoses.

Palavras-chave: materiais de mudança de fase; monoclorotriazinil- β -ciclodextrina; óleo de tomilho; antifúngico; antibacteriano.

2.1 Introdução

Nos últimos anos tem-se registado um incremento no número de estudos publicados relacionados com a funcionalização de materiais têxteis. A elevada área superficial dos materiais têxteis e as suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, tornam-os especialmente aptos para desenvolver soluções com propriedades funcionais inovadoras tais como a capacidade de repelir a água e a sujidade, o conforto térmico, resistência ao fogo ou a inibição do desenvolvimento de microrganismos (Filgueiras et al., 2008; Gulrajania and Gupta, 2011; Langenhove, 2007; Ristić et al., 2011; Sánchez-Silva et al., 2011).

Um conceito cada vez mais adoptado para a modificação de substratos têxteis baseia-se na ligação permanente de compostos supramoleculares, tais como microcápsulas e ciclodextrinas (CD), na superfície do material. A utilização de microcápsulas de PCMs em materiais têxteis permite obter sistemas de base fibrosa com características de termorregulação, capazes de reduzir o impacto de variações bruscas de temperatura do corpo humano. Dessa forma, propiciam um aumento do nível de conforto ao utilizador, especialmente em ambientes desfavoráveis (Cardoso and Gomes, 2009; Celcar, 2013; Iqbal and Sun, 2015). Por seu lado, as CDs fornecem cavidades particularmente úteis para a formação de complexos de inclusão estáveis com um grande número de compostos com propriedades interessantes do ponto de vista de funcionalização têxtil (Abdel-Mohdy et al., 2008; Buschmann et al., 1998; Cabrales et al., 2012; Del Valle, 2004; Marques, 2010; Szenté and Szejtli, 2004; Vyas et al., 2008).

As infeções superficiais por fungos e bactérias são muito comuns, afetam de 20 a 25% da população mundial e constituem um grave problema de saúde pública. Os fungos dermatófitos estão frequentemente envolvidos nestas afeções e metabolizam a queratina presente na epiderme humana, cabelos e unhas (Ghannoum and Isham, 2014; Sanada et al., 2014). Várias plantas medicinais como *Mentha piperita*, *Thymus vulgaris*, *Origanum compactum*, *Salvia officinalis*, *Artemisia absinthium* e *Lavandula angustifolia* foram estudadas, reconhecendo-se que os extratos vegetais, óleos essenciais e seus compostos ativos são materiais antimicrobianos potencialmente não tóxicos e não-alérgicos (Cowan, 1999; Joshi et al., 2007; Pinto et al., 2013, 2009; Simoncic and Tomsic, 2010). Entre estes biocidas naturais, sugeriu-se que o óleo de tomilho (*Thymus vulgaris* L.) possui propriedades antimicrobianas, fitotóxicas e insecticidas elevadas, o que pode ser atribuído à presença de compostos fenólicos, especialmente timol (5-metil-2-(1-metiletil) fenol)

e carvacrol (2-metil-5-(1-metiletil)-fenol) (Abbaszadeh et al., 2014; Kalembe and Kunicka, 2003; Mota et al., 2012; Nostro et al., 2007; Pina-Vaz et al., 2004).

Assim, o objetivo deste estudo foi funcionalizar e caracterizar tecidos de algodão com conforto térmico e propriedades antibacterianas e antifúngicas. O acabamento realizou-se aplicando a combinação de microcápsulas de PCMs, MCT- β -CD e óleo de tomilho por um processo simples. O trabalho apresenta caracter inovador uma vez que, tanto quanto é do nosso melhor conhecimento, esta combinação de produtos nunca foi devidamente analisada no acabamento têxtil.

2.2 Materiais

O substrato têxtil utilizado foi um tecido plano, 100% algodão, oferecido pela empresa Têxtil Belém, Brasil. Trata-se de um tecido trançado especial, com 585 g/m², 46 fios/cm de urdume e 17 fios/cm de trama. O tecido foi previamente branqueado e lavado com um detergente não iônico.

O óleo de tomilho (44,88% timol, 20,53% *p*-cymeno, 14,27% γ -terpineno, 5,98% de linalool, 4,6% carvacrol e 9,74% de outros componentes) foi fornecido por Soria Natural S.A., Espanha. As Monoclorotriazina-beta-ciclodextrinas (MCT- β -CD) usadas para a complexação de óleos essenciais, foram compradas à Wacker Chemie & Ltd., Espanha.

As mPCM foram fornecidos pela Micropolis, Devan (Portugal). A fenolftaleína foi fornecida pela Panreac, Montplet & Esteban S.A., Espanha. Todos os outros reagentes, tais como carbonato de sódio e etanol foram usados em grau analítico e adquiridos na Sigma-Aldrich, Portugal.

2.3 Métodos

2.3.1 Funcionalização do substrato têxtil com MCT- β -CD e mPCMs

As MCT- β -CD foram aplicadas pelo método de *pad-dry-cure* convencional. A solução MCT- β -CD (30 g/L; pH 4) foi aplicada por impregnação no Foulard Roaches (pick-up de 90%). As amostras foram secas e polimerizadas em râmola, Warner Mathis AG, a 150°C durante 5 minutos.

A conjugação de mPCM (300 g/L) e MCT- β -CD (30 g/L) foi aplicada num único banho (pH 4) por um processo convencional de *pad-dry-cure*. As amostras foram impregnadas (*pick-up* 90%), secas e polimerizadas a 140°C durante 2 minutos. No final, todas as amostras foram lavadas

cuidadosamente com água quente e depois com água fria durante 10 minutos e secas à temperatura ambiente.

2.3.2 Avaliação de fixação da MCT- β -CD nas amostras têxteis

A quantificação de MCT- β -CD nos tecidos foi feita indiretamente através do método de fenoltaleína (Cabrales et al., 2012; Dehabadi et al., 2014; Goel and Nene, 1995). Sucintamente, este método baseia-se no registo do decréscimo de absorvância da solução como resultado da formação de complexos incolores 1:1 das moléculas de fenoltaleína com as CD.

A solução de fenoltaleína foi preparada por dissolução de 0,1 g em 100mL de etanol e de seguida agitada durante 30 minutos a 30°C. Foi depois diluída com uma solução tampão (carbonato de sódio 52,8 g/L e bicarbonato de sódio 8,4 g/L) até se obter uma concentração final de $3,2 \times 10^{-4}$ M e com um pH de 10,5. A solução resultante foi depois armazenada e mantida protegida da luz.

Adicionaram-se 30 mL da solução de fenoltaleína aos frascos com as amostras de 1g de tecido de algodão com MCT- β -CD e mantiveram-se as soluções em contacto durante 3h a 25°C. A absorvância da solução foi depois medida a 553 nm usando um espectrofotómetro UV-2101PC Shimadzu e feita a quantificação MCT- β -CD usando uma curva de calibração previamente preparada ($Abs = 31609x - 0,0682$, $R^2 = 0,995$ em que x = concentração molar). Todos os ensaios foram feitos em triplicado.

2.3.3 Aplicação do óleo de tomilho

As amostras não modificadas e modificadas com as MCT- β -CD foram imersas numa solução de etanol/água (60:40) contendo 2% de óleo de tomilho e mantidas sob agitação durante 20 minutos. Em seguida, foram espremidas no Foulard (*pick-up* 90%). As amostras de referência foram tratadas apenas com a solução de etanol/água (60:40). No final, todas as amostras foram lavadas com água fria e secas à temperatura ambiente.

2.4 Caracterização das amostras

2.4.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

As amostras de tecido de algodão não tratado, tratado com MCT- β -CD e óleo de tomilho e tratado com MCT- β -CD, óleo de tomilho e mPCM, foram caracterizadas por FTIR-ATR (Avatar 360). Foram

ainda analisadas no mesmo equipamento sem ATR as pastilhas de MCT- β -CD e mPCM (KBr) e de óleo de tomilho (NaCl) previamente preparadas. Cada espectro foi produzido com um varrimento de 60 vezes e uma resolução de 16 cm⁻¹.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X - SEM/EDS

A superfície dos tecidos foi analisada por SEM/EDS (NanoSEM, NOVA 200, FEI Co. Oregon, USA), antes e após os tratamentos com as MCT- β -CD e as mPCM. As amostras foram depois lavadas e novamente analisadas, comparando-se os resultados obtidos com os anteriores.

2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As amostras ($5,7 \pm 0,1$ mg) foram analisadas por DSC usando um calorímetro Mettler Toledo DSC 822e-(Giessen, Alemanha). O ponto de fusão e do calor de fusão foram calibrados utilizando padrões de índio sob atmosfera de azoto (80 mL/min). Usou-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min com intervalo de temperatura de 25 a 400°C para as amostras com MCT- β -CD e 0 a 50°C para os tecidos com mPCMs. Todos os testes foram realizados em triplicado.

2.4.4 Termografia de Infravermelho

As propriedades termorreguladoras dos tecidos foram determinadas usando uma câmera com infravermelhos Testo 876 (Lenzkirch, Alemanha). Este equipamento permite medir imagens térmicas de 20 a 250°C, com uma precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram cuidadosamente colocadas sobre uma placa pré-aquecida, VWR profissional, a 33°C para simular a temperatura da pele (Iqbal and Sun, 2015). As imagens das amostras foram registradas e tratadas no software IIRSoft, comparando-se com a amostra padrão, sem tratamento, o tempo necessário ao aquecimento.

2.4.5 Solidez à lavagem

Os tecidos funcionalizados foram submetidos a lavagem no equipamento Linitest de acordo com a norma ISO 105-C06:2010, ensaio A15. Assim, realizaram-se 1 e 5 ciclos de lavagem, a uma temperatura de 40°C, usando um volume de banho de 150 ml, um ciclo de lavagem de 30 minutos, com a inserção de 10 esferas de aço em cada copo do ensaio e 4g/L de detergente ECE.

2.4.6 Solidez à fricção

A norma ISO 105-X12:2016 que descreve o método para determinar a solidez da cor de têxteis após ensaios de fricção foi adaptada para avaliar a influência da fricção no efeito de termorregulação das amostras tratadas com mPCM. Os testes foram realizados nos tecidos secos em triplicado e sujeitos a 10 ciclos. Os resultados foram analisados comparando os termogramas obtidos por DSC, antes e após o teste de fricção.

2.4.7 Ângulo de contato estático e dinâmico

A medição do ângulo de contato foi efetuada no instrumento OCA20, Dataphysics. O método consiste, basicamente, na formação de uma gota de água com volume específico seguido da medição do ângulo de contacto entre a gota e a superfície do material e do respectivo tempo de absorção (Latthe et al., 2012; Sacevičienė et al., 2015).

2.4.8 Avaliação de atividade e eficiência antimicrobiana

As bactérias usadas na avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais foram a *Escherichia coli* ATCC® 25922™, *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538™ e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC® 27853™. As estirpes de fungos testados foram *Candida albicans* ATCC® 10231™ e *Trichophyton rubrum* (um isolado clínico de dermatofitose superficial FF9).

A atividade antimicrobiana das amostras foi testada contra estirpes de bactérias e de fungos usando meios selectivos por métodos de difusão em agar. As bactérias foram cultivadas em agar *Mac Conkey* (MAC-Liofilchem diagnóstico) para *E. coli* e *P. aeruginosa* e Manitol Salt Agar (MSA-Liofilchem diagnóstico) para *S. aureus*. Agar de Dextrose *Sabouraud* (SDA-Biomérieux) foi usada para *C. albicans* e *Mycosel Agar* (MYC-Becton Dickinson) para *T. rubrum*. Cultura de bactérias e 24 horas de culturas de levedura em *Tryptic Soy Agar* (TSA-Liofilchem diagnóstico), ou SDA, respectivamente, foram usados para preparar uma suspensão de células em solução salina estéril a 0,85% a uma densidade padrão de 0,5 *Mc Farland*. O inóculo continha microrganismos na gama de $1-1,5 \times 10^8$ unidades formadoras de colónias (CFU)/mL. Para dermatófitos uma suspensão de esporos foi preparada em solução salina estéril a 0,85% de *tween* 80, contados numa câmara de Neubauer, e cerca de $2,5-6 \times 10^5$ CFU/mL.

Resumidamente, os tecidos esterilizados por ultra-violeta (UV) foram inseridos no centro de uma placa contendo o meio de cultura adequado, previamente inoculado por espalhamento à superfície com cada inóculo de microrganismo a ser testado e seco durante 15 minutos. As placas de bactérias foram incubadas 24h a 37°C, leveduras 48h a 37°C, e dermatófitos 5-7 dias a 28°C. A atividade antimicrobiana é definida pela zona de inibição ou de ausência de crescimento observada no tecido e à sua volta. Usaram-se como controlos negativos amostras sem tratamento, esterilizados e impregandas com a solução de etanol:água (60:40) e como controlos positivos, amostras sem tratamento imersas em solução a 2% de óleo de tomilho e secas a 37°C durante 24h.

2.4.9 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) para o óleo de tomilho

A concentração mínima inibitória para *T. vulgaris* foi determinada de acordo com o descrito nos testes padrão do CLSI para as bactérias, leveduras e fungos, M07-A9, M27-A2 e M38-A2, respectivamente.

2.4.10 Libertação controlada do óleo de tomilho

Avaliou-se, *in vitro*, o perfil de libertação do óleo de tomilho aplicado aos substratos têxteis. As amostras foram colocados numa solução alcalina que simula o suor humano (de acordo com a norma ISO 105 E04:2013) e colocadas sob agitação magnética constante num Agimatic Selecta. Foram retiradas alíquotas de 2 ml ao longo do tempo e lida a respectiva absorvância a de 275 nm, utilizando um espectrofotómetro de UV-VIS 2101PC Shimadzu. Todos os testes foram realizados em triplicado e os resultados analisados usando o OriginPro.

2.5 Análise e discussão dos resultados

2.5.1 Funcionalização dos substratos com mPCM, MCT- β -CD e óleo de tomilho

As MCT- β -CD e as mPCM foram aplicadas aos substratos de algodão por impregnação numa única etapa de processo de acabamento. As MCT- β -CD vão ligar-se ao algodão, uma vez que os grupos monochlorotriazinilo podem reagir com os grupos hidroxilo da celulose por um mecanismo de substituição nucleofílica (Cabrales et al., 2012). Assim, por um processo de impregnação simples seguido de reticulação ou por um processo de esgotamento, em condições ácidas ou alcalinas, é possível obter um rendimento de fixação de MCT- β -CD sobre a celulose adequado, apesar das

reações secundárias de hidrólise. Por isso, esta estratégia de funcionalização química é comum para o algodão (Khanna et al., 2015). Apesar disso, tanto quanto é do nosso conhecimento, não há dados disponíveis sobre funcionalização da celulose com a aplicação simultânea de MCT- β -CD e mPCM.

A MCT- β -CD fixada no algodão e com capacidade de encapsulação foi quantificada usando o método da fenoltaleína descrito acima. Os resultados obtidos foram comparados quando as MCT- β -CD eram aplicadas sozinhas ou combinadas com as mPCM no mesmo banho, sob as mesmas condições de processo. Em ambos os casos, os melhores resultados foram obtidos para a aplicação da concentração mais elevada de MCT- β -CD (30 g/L), com $6,81 \times 10^{-7} \pm 0,04 \times 10^{-8}$ mol MCT- β -CD/g de tecido ($0,77 \pm 0,03$ mg de MCT- β -CD/g de tecido) e $5,78 \times 10^{-7} \pm 0,06 \times 10^{-8}$ mol MCT- β -CD/g de tecido ($0,66 \pm 0,02$ mg de MCT- β -CD/g de tecido), respectivamente. Uma ligeira diminuição da fixação de MCT- β -CD foi observada na presença de mPCM que poderá ser justificada por alguma interferência na acessibilidade aos locais de ligação à superfície da celulose. No entanto, os rendimentos de fixação obtidos estão de acordo com os referidos por Bhaskara et al. (2014), que obteve $1,47 \times 10^{-6}$ mol MCT- β -CD/g de algodão, mas aplicando uma solução de 40 g/L de MCT- β -CD.

A determinação do concentração de MCT- β -CD fixada no material foi efectuada após 1 e 5 ciclos de lavagem e os resultados obtidos são apresentados na figura 6.

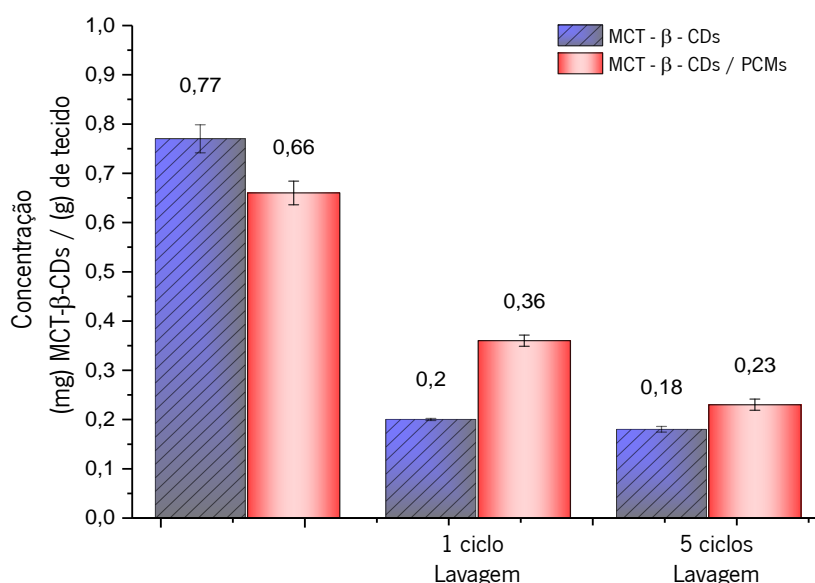


Figura 6. Concentração de MCT- β -CD fixada nas amostras após 1 e 5 ciclos de lavagem.

Os resultados obtidos mostram que houve uma redução drástica na quantidade de β -ciclodextrinas presentes no algodão após lavagem. Essa redução foi de aproximadamente 74% após o primeiro ciclo de lavagem e atingiu 76% de redução após 5 ciclos de lavagem. Para as amostras com acabamento conjugado de mPCMs e MCT- β -CD, os níveis de redução após lavagem foram ligeiramente menores, com cerca de 60% após a primeira lavagem e 65% após os 5 ciclos. Reduções equivalentes após lavagem tinham já sido observadas por outros investigadores, tendo mesmo Bhaskara et. al. (2014) referido a eliminação total de MCT- β -CD logo após 1 ciclo de lavagem contrariando a possibilidade de que MCT- β -CD se tivessem ligado de forma covalente no processo que aplicaram (Bereck, 2010; Bhaskara et al., 2014; Reuscher and Hirsenkorn, 1996). Uma das hipóteses apontada para justificar estes resultados está relacionado com o método de quantificação usado. Neste as moléculas de fenoltaleína apenas conseguem interagir com as moléculas de ciclodextrinas presentes na superfície dos tecidos sendo impedidas estériquimicamente de o fazer com as moléculas fixadas no interior da fibra. Desta forma, a capacidade de complexação fica reduzida e a quantificação das MCT- β -CD é prejudicada (Bhaskara et al., 2014; T. Wang et al., 2013).

A forma de aplicação das microcápsulas, em conjunto com os agentes catalizadores e reticulantes, concorrem diretamente na formação de ligações covalentes com o algodão, diminuindo assim a quantidade inicial de MCT- β -CD fixada. No entanto, também interferem positivamente na solidez à lavagem, possivelmente porque impedem o desprendimento das moléculas de MCT- β -CD da superfície da fibra.

O tamanho da cavidade β -CD é adequado para complexar moléculas com pesos moleculares entre 200 e 800 g/mol, por interações não-covalentes tais como as interações hidrofóbicas, forças de van der Waals-London e ligações de hidrogénio (Szente and Szejtli, 2004; Waleczek et al., 2003). Assim, as MCT- β -CD são capazes de formar complexos de inclusão com os princípios ativos presentes no óleo e tomilho (Del Valle, 2004).

O óleo de tomilho apresenta efeito antimicrobiano comprovado, tendo, por isso, vindo a ser usado em aplicações médicas, cosméticas, veterináriaa, agrícolas e alimentares (Jouki et al., 2014; Lazar-Baker et al., 2011; Sacchetti et al., 2005). Apresenta normalmente como componente ativo maioritário o timol ou o carvacrol, dependendo da origem. Estes compostos têm-se mostrado eficazes, isolados ou combinados, contra bactérias e fungos. No entanto, a sua aplicação enfrenta

alguns problemas, sobretudo relacionados com a sua baixa solubilidade em água e curta disponibilidade devido às suas propriedades voláteis.

Vários estudos têm comprovado a complexação do carvacrol e do timol em derivados de β -CD (Locci et al. 2004; Marques 2010; Rukmani & Sundrarajan 2011; Sundrarajan & Rukmani 2012; Bethanis et al. 2013; Abbaszadeh et al. 2014; Guimarães et al. 2015; Pinho et al. 2014; Santos et al. 2015). Além disso, a inclusão destes compostos exerce um efeito profundo sobre as propriedades físico-químicas, nomeadamente melhorando a sua solubilidade e estabilidade. Com base no exposto, é esperado que o carvacrol e o timol possam ser encapsulado nas MCT- β -CD ligadas na superfície do algodão com manifesta vantagem em relação à sua aplicação por adsorção no substrato.

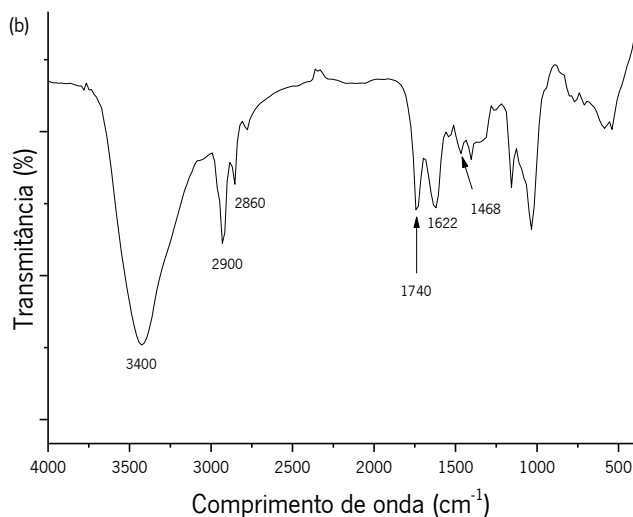
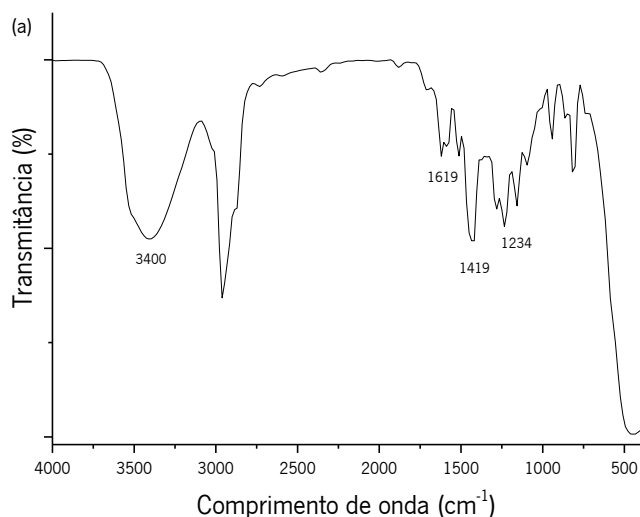
O óleo de tomilho, composto por timol (44,88%) e carvacrol (4,6%), foi aplicado aos tecidos de algodão em condições definidas para evitar a evaporação dos componentes, assumindo a encapsulação do carvacrol com formação de complexo de 1:1, em que o grupo isopropilo da molécula se orienta para o lado maior da cavidade hidrofóbica da β -CD. O timol, também podem ser encapsulado em β -CD de forma eficiente com uma constante de estabilidade de 618M^{-1} (Mourtzinos et al., 2008).

A formação do complexo para os compostos activos contidos nos óleos é significativamente inferior em comparação com moléculas puras de carvacrol e timol, uma vez que a presença de outros compostos pode competir para reacções de inclusão com o β -CD. Embora as moléculas tenham diferentes equilíbrios em solução, o timol e carvacrol presentes no óleo de tomilho podem ser encapsulados, como previamente referido por Tao et al. (2014). Além disso, convém referir que estes dois compostos em conjunto formam 49,5% da composição do óleo de tomilho testado.

2.5.2 Análise dos espectros FTIR

Os materiais acabados foram caracterizados por FTIR-ATR. As Figuras 7a, 7b e 7c apresentam os espectros do óleo de tomilho, MCT- β -CD e mPCM, os principais componentes utilizados na funcionalização dos tecidos de algodão. Como o óleo é composto maioritariamente por timol e carvacrol, a presença dos grupos fenólicos é assinalada no espectro pelo aparecimento de uma banda a 3400 cm^{-1} devida à vibração de alongamento do -OH envolvendo pontes de hidrogénio. O carácter aromático dos terpenos é assinalado na banda a 1619 cm^{-1} , correspondente ao

alongamento dos grupos $\text{C}=\text{C}$ do anel benzeno (Figura 7a). A vibração de flexão e o alongamento dos grupos OH e $\text{C}-\text{O}$ dos fenóis aparecem representados nos picos assinalados a 1419 cm^{-1} e a 1234 cm^{-1} . Rukmani e Sundrarajan (2011) obtiveram resultados semelhantes, com exceção de um pequeno desvio da bandas, 3392 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} e 1222 cm^{-1} , respectivamente.



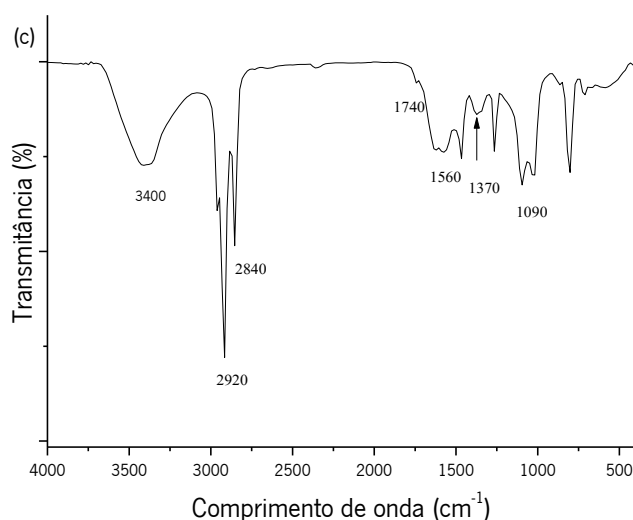


Figura 7. Espectros FTIR de: a) óleo de tomilho; b) MCT- β -CD; c) mPCM.

O espectro de MCT- β -CD (Figura 7b) mostra o pico correspondente ao alongamento do -OH em 3400 cm^{-1} , enquanto que os correspondentes ao C-H aparecem a 2940 e 2860 cm^{-1} . A banda de absorção a 1740 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento do grupo -C=N do anel de triazina da MCT- β -CD (Sricharussin et al., 2009). A banda relacionada com o anel de triazina sem qualquer substituição aparece entre $1350\text{-}1587\text{ cm}^{-1}$. No entanto, com a presença de Cl ou CD como cadeias laterais, as bandas deslocam-se para $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$. Assim, os picos observados a 1468 e 1622 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração de alongamento de -C=N (Issazadeh- Baltorki and Khoddami, 2014).

O espectro de mPCM (Figura 7c) mostra uma banda de absorção ampliada em 3400 cm^{-1} correspondente às vibrações de alongamento de dos grupos -OH. Os picos de absorção em 2920 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de alongamento de -C-H. O pico assinalado a 1740 cm^{-1} está associado ao grupo carbonilo, observando-se também a vibração de flexão do N-H a 1560 cm^{-1} . A banda de absorção a 1370 cm^{-1} pode corresponder à vibração do C-N (Hwang et al., 2006), enquanto que o pico de absorção em 1262 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações simétricas de deformação dos grupos -CH₃ existentes nos Si-CH₃ e o pico assinalado a 802 cm^{-1} pode corresponder ao alongamento assimétrico da vibração dos grupos Si-O-Si (Wang, 2011).

Os espectros dos tecidos de algodão não tratado e dos tecidos de algodão funcionalizado com o MCT- β -CD com óleo de tomilho, apresentados na Figura 8, possuem um perfil semelhante (Figura

8a). O espectro do tecido de algodão mostra um pico largo a 3280 cm^{-1} que corresponde à vibração de alongamento dos grupos -OH da celulose, enquanto que o alongamento assimétrico dos grupos C-H é observado a 2900 cm^{-1} . No entanto, analisando a região do espectro entre 1800 a 600 cm^{-1} (Figura 8b), confirma-se a presença de MCT- β -CD ligado ao algodão pelo aparecimento de um pequeno pico detectado a 1715 cm^{-1} e a pela conjugação cíclica do sistema $>\text{C}=\text{N-}$ observada nas bandas entre 1630 e 1430 cm^{-1} (Cabrales et al., 2012; Popescu et al., 2014; Sricharussin et al., 2009).

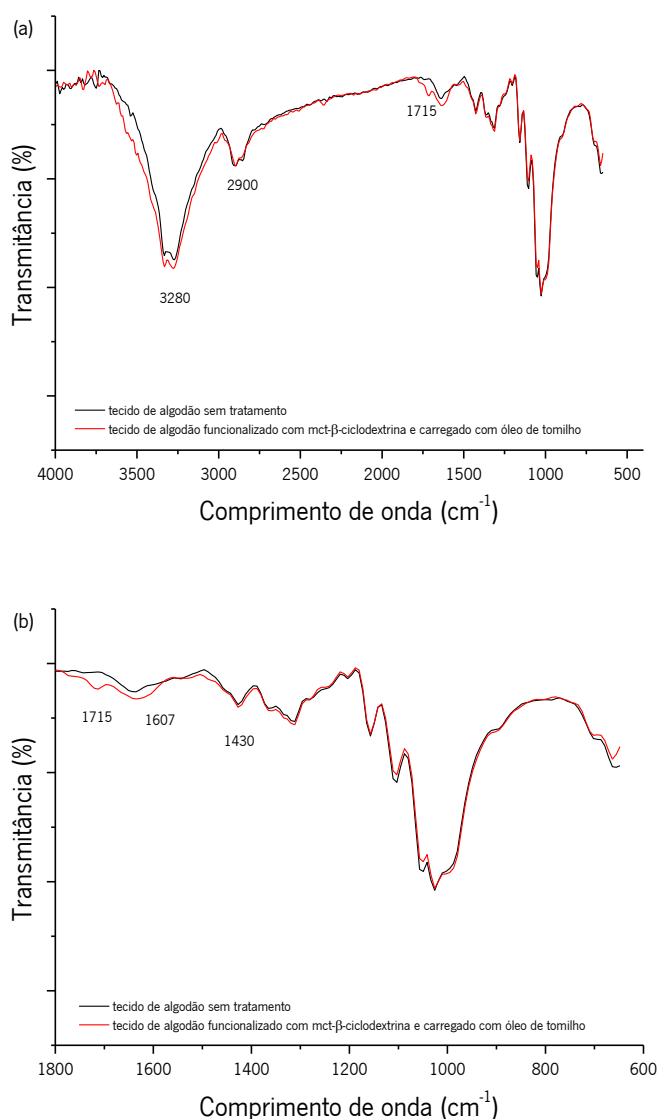
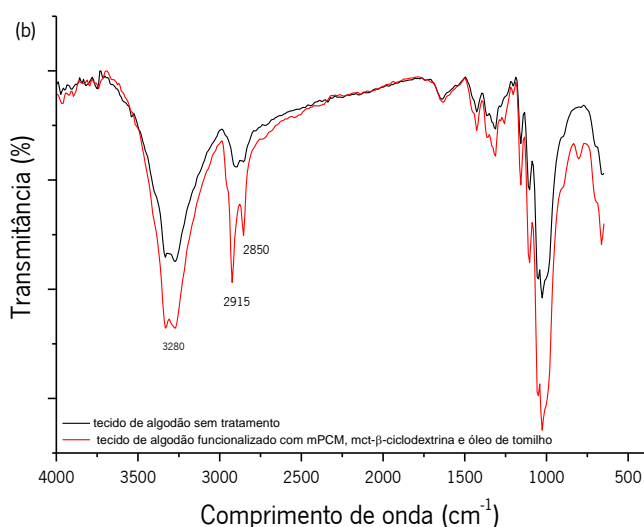
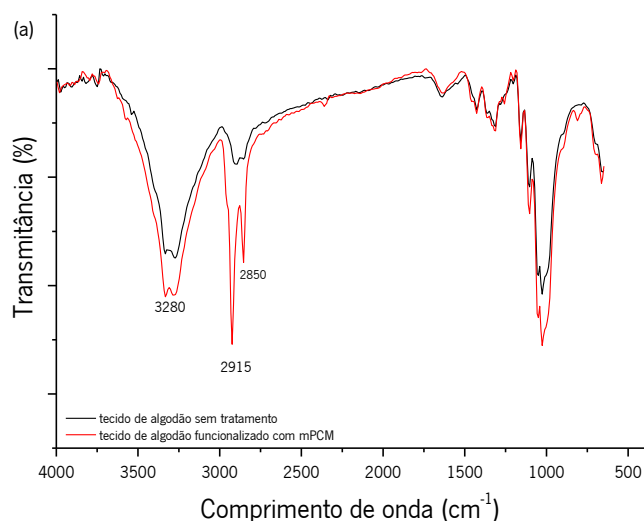


Figura 8. Espectros FTIR de: a) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD; b) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT- β -CD espectro de $1800\text{-}600\text{cm}^{-1}$.

Os tecidos de algodão não tratado, tratado com mPCM (Figura 9a) e tratados com mPCM a MCT- β -CD e óleo de tomilho (Figura 9b) também foram analisados. A adesão das mPCM na celulose comprova-se através do aumento da intensidade da banda de absorção correspondentes às vibrações de alongamento dos grupos -OH a 3280 cm^{-1} e -CH em 2915 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} . O aumento da intensidade dos picos é causado pela reação resultante da adição do radical -CO-CH=CHR presente nas microcápsulas com os grupos O-H em celulose (Gomes and Lima, 2012). Por outro lado, os espectros (Figura 9c) também apresentam uma absorção em 1256 cm^{-1} , ainda que muito pequena, atribuída a vibrações simétricas de deformação dos CH_3 dos grupos Si-CH_3 . Há ainda um pequeno pico em 810 cm^{-1} cujo pequeno deslocamento está relacionado com a quebra de ligação dos grupos Si-O-Si e a formação da ligação Si-O-celulose (Wang, 2011), indiciando a ligação covalente das mPCM com a fibra de algodão.



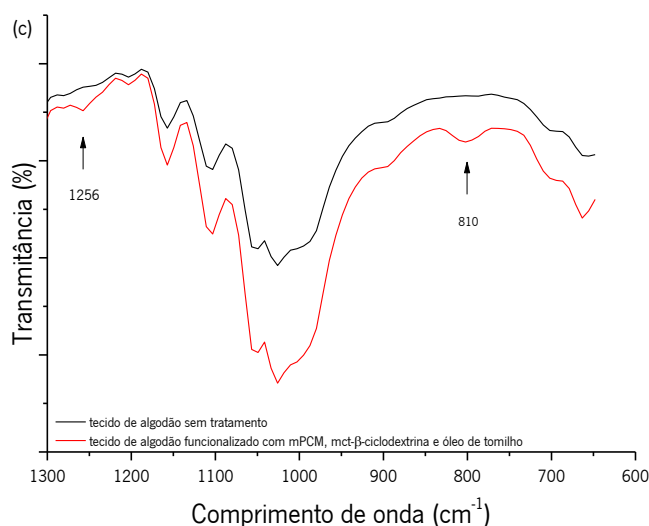


Figura 9. Espectros de FTIR de: a) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com mPCM; b) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT-β-CD/mPCM; c) tecido de algodão não tratado e tecido de algodão tratado com MCT-β-CD/mPCM com espectro de 1300-600cm⁻¹.

2.5.3 Microscopia Electrónica de Varrimento e Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia - SEM/EDS

A análise microscópica das amostras possibilitou uma avaliação morfológica das superfícies e a verificação da adesão das mPCM e das MCT-β-CDs nos materiais. Na figura 10 observa-se a presença das microcápsulas, com um tamanho que varia entre 1 e 5 μm, distribuídas homogeneamente ao longo da superfície das fibras, seja nas amostras com o acabamento simples com mPCM ou no que conjuga a aplicação dos mPCM com as MCT-β-CD. Nas imagens mais ampliadas, identificam-se mPCM em aglomerados. Por outro lado, no acabamento conjugado, há uma menor quantidade de mPCM à superfície (Figura 10c, 10d e Tabela 8) possivelmente devido ao facto das MCT-β-CD concorrerem com as mPCM para os sítios de ligação no algodão.

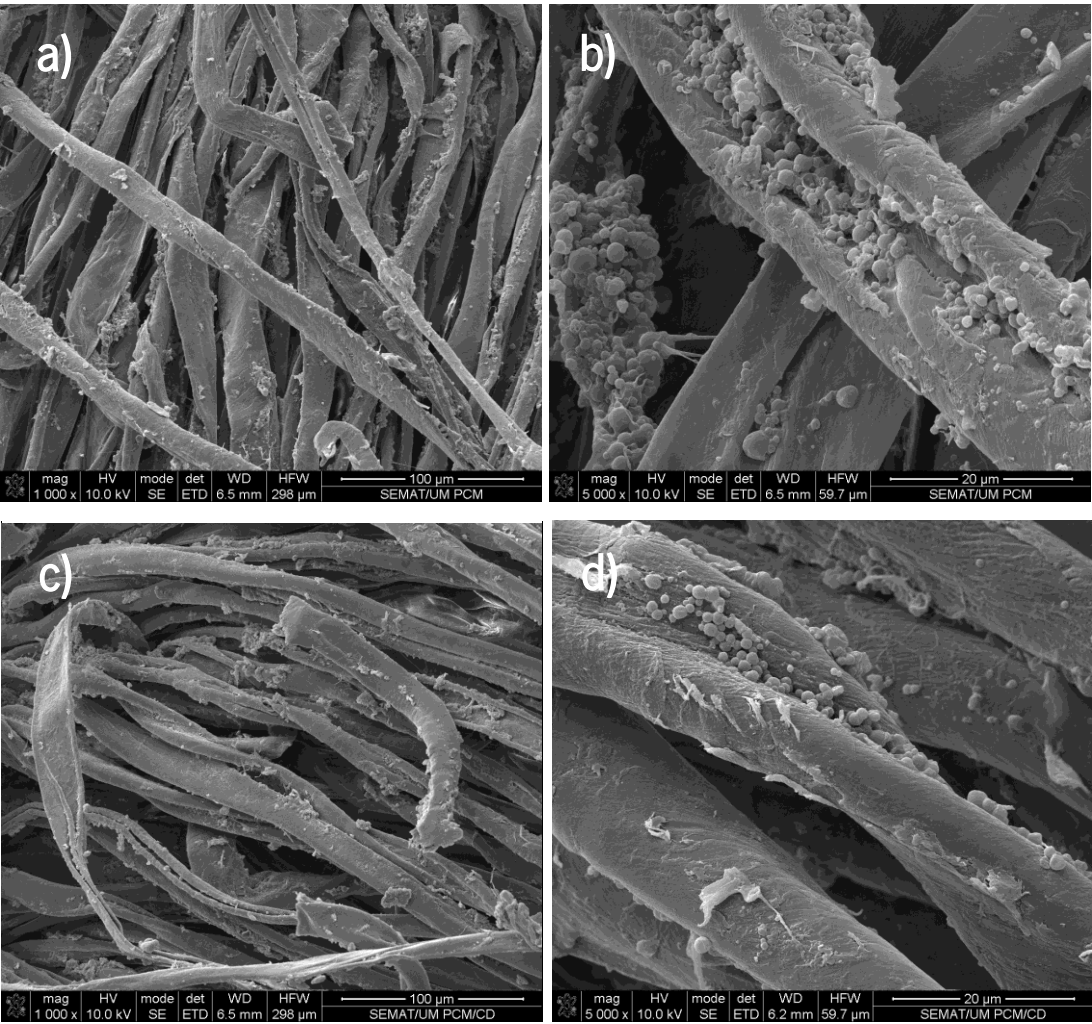


Figura 10. Micrografias SEM de: a) e b) amostras de algodão funcionalizadas com mPCM (ampliação 1000 e 5000X); c) e d) amostras de algodão funcionalizadas com mPCM e MCT-β-CD (ampliação 1000 e 5000X).

Observa-se, também, a acumulação de nanopartículas ao longo da superfície das fibras. A análise de elementos efetuada por EDS em áreas de 60 μm² e em 3 pontos distintos para obtenção dos valores médios dos elementos presentes (Tabela 8), indicaram a presença de Si, justificada pelo facto das mPCM serem aplicadas juntamente com um auxiliar à base de silicone.

Tabela 8. Valores médios de intensidade de energia (keV) de elementos nas diferentes amostras.

Elementos Químicos	Amostra Controle	Amostra com mPCM	Amostra com mPCM / MCT-β-CD
C	52,10	53,78	53,16
O	47,89	42,96	44,28
Si	-	3,26	2,56

2.5.4 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os termogramas do tecido de algodão não tratado e tecido de algodão funcionalizado com MCT- β -CD são mostrados na Figura 11.

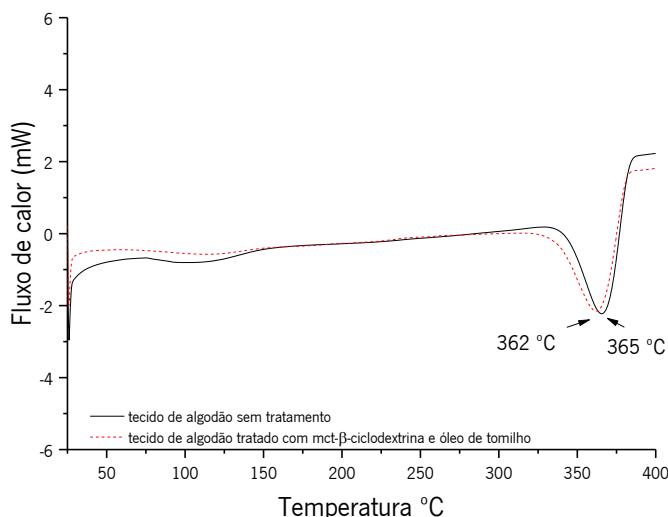


Figura 11. Termogramas do tecido de algodão não tratado e tecido de algodão funcionalizado com MCT- β -CD.

O termograma do tecido de algodão não tratado apresenta um forte pico endotérmico a 365°C associado ao processo de decomposição térmica da celulose. A formação do pico inicia-se a cerca de 333°C e termina a 387°C aproximadamente. Para os tecidos de algodão tratados com MCT- β -CD e óleo de tomilho, observa-se um pico intenso a 362°C, embora a sua formação se inicie aproximadamente a 320°C e termine a 385°C.

A vantagem da caracterização de materiais utilizando a técnica de DSC é a possibilidade de medir a capacidade térmica e fusão dos compostos, dado que a área dos picos do termograma é directamente proporcional à entalpia da mudança de estado. Todos os testes foram efetuados em triplicado e os valores médios da entalpia calculados demonstram que o valor de entalpia da carbonização da amostra de algodão sem tratamento foi 115,75 J/g, enquanto que o valor de entalpia para a carbonização do tecido de algodão funcionalizado foi de 119,87 J/g. De acordo com Grigoriu et al. (2009), este ligeiro aumento no valor de entalpia está relacionado com a quebra das ligações de hidrogénio na fibra de algodão e com a ligação das MCT- β -CD aos grupos hidroxilos da fibra.

A solidez à fricção dos mPCM na superfície dos tecidos funcionalizados foi avaliada, comparando os termogramas das amostras antes e depois de sujeitos a 10 ciclos, conforme descrito na parte experimental (Figura 12). Contudo, não foram observadas diferenças significativas na análise calorimétrica destas amostras.

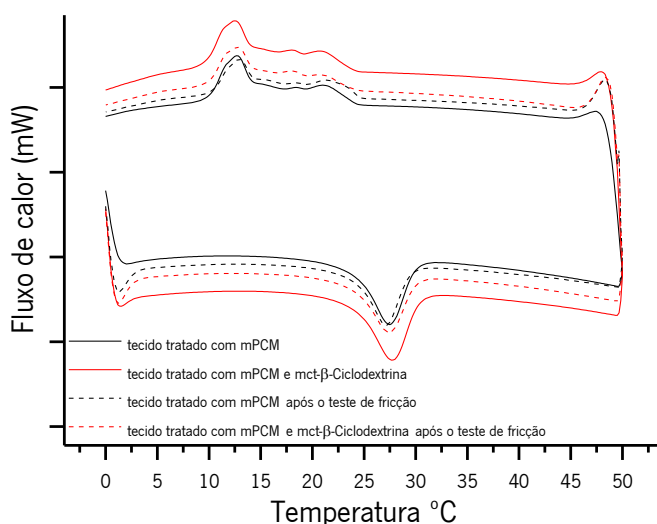


Figura 12. Termogramas dos tecidos de algodão funcionalizados com mPCMs e conjugados com MCT-β-CD, antes e após o teste de fricção.

2.5.5 Propriedades de termorregulação de tecidos funcionalizados

O efeito de termorregulação resultante das modificações efetuadas nas amostras de algodão foi analisado com base nas análises de DSC e dos testes termográficos realizados na câmera de infravermelho. Analisando-se os termogramas apresentados na Figura 12 e os resultados da Tabela 9, nota-se que todos os substratos tratados, quer tenham ou não sido sujeitos a fricção, apresentaram melhoria nas suas propriedades termorreguladoras e capacidade de armazenamento de calor latente. A obtenção de têxteis a base de algodão com propriedades termorreguladoras, adquiridas pela utilização de mPCM têm sido descritas por vários investigadores (Demirbağ and Aksoy, 2016; Karthikeyan et al., 2015; Sánchez-Silva et al., 2011; Sánchez et al., 2010). Notam-se pequenas diferenças em relação ao armazenamento de calor latente entre as amostras avaliadas. De acordo com os resultados, a aplicação conjugada de mPCM e MCT-β-CD tem pouca influência na termorregulação dos tecidos, mesmo após ter sido sujeita aos ensaios de fricção. Estes resultados confirmam a integridade das microcápsulas no material têxtil a estes tratamentos nas condições ensaiadas. Contudo e de acordo com outros

estudos publicados, o conforto térmico num microclima não é influenciado apenas pelo calor latente. Embora a transferência de calor através de tecidos esteja directamente relacionada com a quantidade de microcápsulas depositadas na superfície, depende também de outros factores, tais como o método de aplicação e a estrutura do material têxtil (Koo et al., 2009; Sánchez-Silva et al., 2011). No caso presente estes factores não se consideram uma vez que as amostras de tecido são semelhantes.

Tabela 9. Média dos valores obtidos para os parâmetros relacionados com as propriedades térmicas dos tecidos de algodão funcionalizados mPCM e MCT-β-CD, antes e após os testes de fricção.

	Calor latente fusão (J/g)	Temperatura de fusão °C	Calor latente solidificação (J/g)	Temperatura de solidificação °C
Tecido de algodão com mPCMs	6,40 ± 0,53	27,4 (23,2-30,1)	7,30 ± 0,86	12,7 (15,5-9,6)
Tecido de algodão com mPCMs após teste de fricção	6,10 ± 0,50	26,8 (22,9-29,5)	7,19 ± 0,71	13,0 (16,4-9,8)
Tecido de algodão com mPCMs + MCT-β-CD	6,70 ± 0,44	27,7 (23,4-30,6)	8,68 ± 0,93	12,6 (15,6-9,2)
Tecido de algodão com mPCMs + MCT-β-CD após teste de fricção	6,47 ± 0,03	27,7 (23,2-30,4)	7,93 ± 0,21	12,6 (15,8-9,3)

A análise dos resultados da solidez à lavagem permitiu verificar uma ligeira perda de mPCM, qualquer que fosse o método de aplicação, traduzida em diferenças de calor latente. Após 5 ciclos de lavagem, os tecidos tratados com mPCMs e MCT-β-CD apresentavam um calor latente de 4,31 ± 0,21 J/g, enquanto que os com mPCM apresentavam um calor latente de 5,34 ± 0,14 J/g.

As amostras tratadas também foram analisadas com uma câmara térmica infravermelha. Os tecidos, previamente condicionados a 21°C, foram aquecidos na superfície de uma placa até 33°C. Os resultados comparativos do aquecimento das diferentes amostras são apresentados na Figura 13, e confirmam o efeito da termorregulação conferido pelas mPCM já previamente observado nos termogramas de DSC.

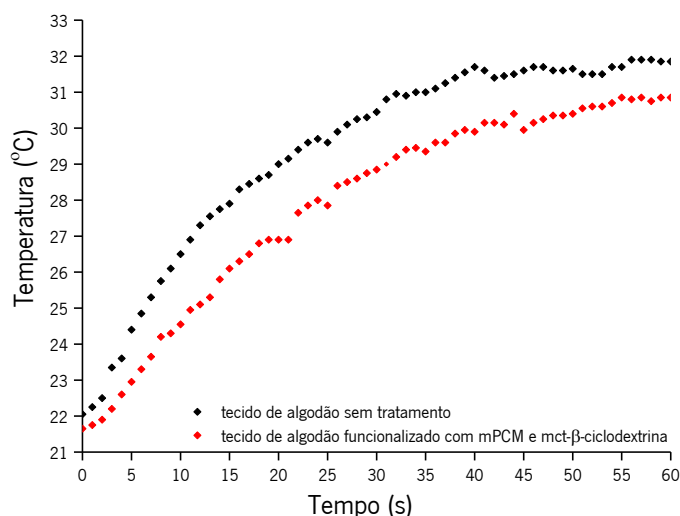


Figura 13. Termogramas IR para as amostras de tecido de algodão não tratado e funcionalizado com mPCM e MCT-β-CD quando aquecidas a 33°C.

Como se pode observar na Figura 13, o tecido de algodão atingiu os 30°C após 26 segundos e a temperatura estabilizou aproximadamente nos 32°C após 60 segundos em contato com a placa de aquecimento. No entanto, o algodão funcionalizado atingiu a mesma temperatura, 30°C, após 40 segundos e estabilizou próximo aos 31°C. Estes resultados mostram que os tecidos de algodão com mPCM e MCT-β-CD apresentaram um melhor desempenho térmico em termos de difusão de temperatura.

2.5.6 Influência da funcionalização na hidrofilidade dos tecidos

O estudo de ângulo de contacto estático e dinâmico foi empregado na medição das propriedades de hidrofilidade das amostras. A avaliação do ângulo de contato em têxteis é de extrema dificuldade devido às irregularidades de sua superfície, estrutura e as variações de absorvência (Oliveira et al., 2013).

As propriedades de molhagem estão associados com a tensão superficial do líquido em contacto com a superfície. Quando uma superfície tem grupos polares suficientes, a gota de água é imediatamente absorvido; caso contrário, a gota de água forma um ângulo de contacto com a superfície. Se este ângulo de contacto é inferior a 30°, é considerada uma superfície hidrófila, entretanto se o ângulo de contacto é superior a 90°, a superfície é considerada hidrofóbica (Ferrero and Periolatto, 2015; Sacevičienė et al., 2015).

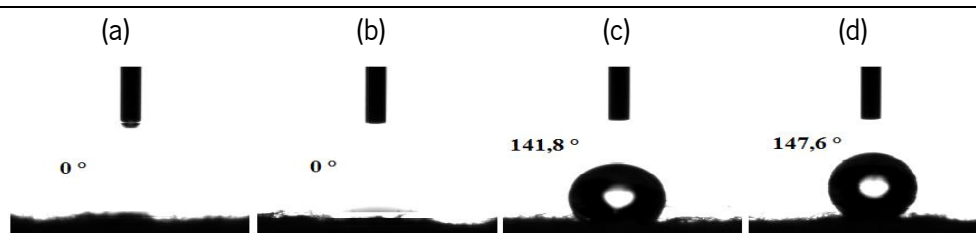


Figura 14. Imagens dos ângulos de contato estático para amostras testadas: a) tecido de algodão sem tratamento; b) tecido de algodão com MCT-β-CD; c) tecido de algodão com mPCM; d) tecido de algodão com mPCM e MCT-β-CD.

A Figura 14 apresenta os ângulos de contacto para os tecidos avaliados. Para os tecidos de algodão sem tratamento ou tecido funcionalizado com MCT-β-CD, as gotas são imediatamente absorvidas. No entanto, para os tecidos de algodão funcionalizados com mPCM e tecidos funcionalizados com a conjugação entre mPCM e MCT-β-CD mostram um ângulo de contato de 141,8° e 147,6° respectivamente. Com base apenas na medição estática, as amostras podem ser consideradas com um comportamento hidrofóbico (Sacevičienė et al., 2015). No entanto, considerando os resultados de ângulo de contacto dinâmico (Figura 15), o tempo médio para a absorção da gota de água é de cerca de 0,8 segundos. Isto sugere que, embora a hidrofiliidade da superfície dos tecidos diminuíram, as amostras continuaram a ser hidrofílicas.

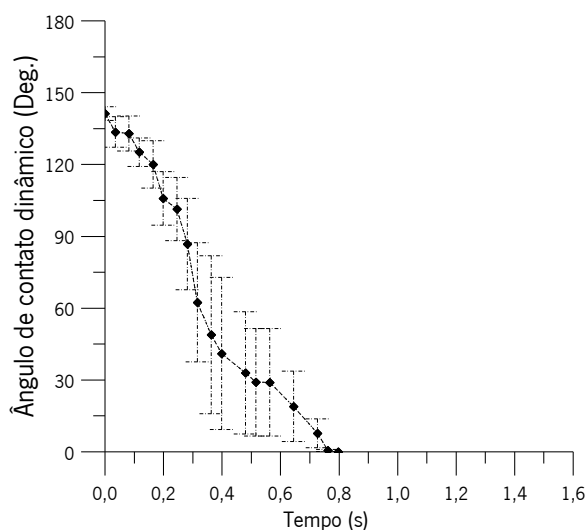


Figura 15. Medições do ângulo de contato dinâmico para a amostra de algodão funcionalizada com a conjugação de mPCM e MCT-β-CD.

2.5.7 Análise da atividade antimicrobiana

O óleo essencial de tomilho (*Thymus vulgaris*) foi testado como um aditivo antimicrobiano devido ao seu comportamento natural, biocompatível e com propriedades antimicrobianas. A atividade antimicrobiana do tecido de algodão com MCT- β -CD assim como os tecidos com MCT- β -CD e mPCM foram avaliados como controlo negativo e nenhuma atividade antimicrobiana foi detetado, considerando todos os microrganismos testados (Tabela 10 e Figura 16a).

Comparando-se a concentração mínima inibitória (CMI) determinada para os diferentes microrganismos, verificou-se que o mais resistente foi a *P. aeruginosa* (CMI de 2,5-5 $\mu\text{L/mL}$) e o mais suscetível foi *T. rubrum* (CMI de 0,04 $\mu\text{L/mL}$). Além disso, *S. aureus* e *E. coli* mostraram uma CMI de 0,16 $\mu\text{L/mL}$ enquanto que a CMI para *C. albicans* foi de 0,32 $\mu\text{L/mL}$.

Como controlo positivo, as amostras de tecidos de algodão foram impregnadas com 20 μL de óleo de tomilho e posteriormente avaliadas. Estas amostras exibiram forte atividade antimicrobiana contra todos os microrganismos testados (Figura 16b).

Os tecidos de algodão funcionalizados com MCT- β -CD e com a conjugação das MCT- β -CD com as mPCM foram impregnados a uma concentração de 20 $\mu\text{L/L}$ de óleo de tomilho e avaliadas, sendo os resultados apresentados na Tabela 10 e Figura 17. Analisando os resultados, verifica-se que amostras inibiram o crescimento dos microrganismos testados. Uma vez que foi confirmado que quer a MCT- β -CD quer o solvente (etanol/água, 60:40) utilizado para a preparação de amostras não inibiam os microrganismos testados, o efeito antimicrobiano apresentado é devido à presença do óleo de tomilho.

Tabela 10. Resultados da atividade antimicrobiana para os têxteis funcionalizados com óleo essencial de tomilho, usando métodos de difusão.

	Microrganismos				
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>T. rubrum</i>
Algodão com MCT- β -CD	++++	+++	++	++	++
Algodão com MCT- β -CD + mPCM	++++	++++	+	+	+++
Controle	-	-	-	-	-

Controles: Amostras sem óleo essencial de tomilho, tratados ou não com o solvente.

(+/++/+++ /++++): grau de inibição no crescimento de microrganismos; (-): crescimento de microrganismos.

Considerando os resultados obtidos, as amostras de algodão funcionalizado com MCT- β -CD e óleo de tomilho e MCT- β -CD, mPCMs e óleo de tomilho, demonstraram atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas (*S. aureus*) e Gram-negativas (*E. coli* e *P. Aeruginosa*). No entanto, a bactéria *P. Aeruginosa* foi ligeiramente menos suscetível, o que está de acordo com a maior concentração inibitória mínima que apresenta.

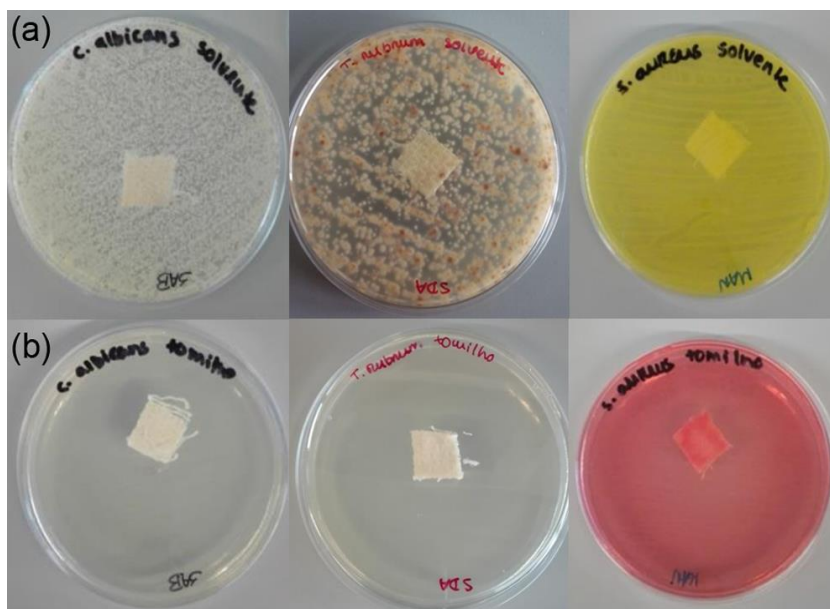


Figura 16. Atividade antimicrobiana das amostras de controlo realizada pelo método de difusão: a) controlo negativo utilizando tecidos com MCT- β -CD e solvente para *C. albicans*, *T. rubrum*, e *S. aureus*; b) controis positivos usando tecidos com MCT- β -CD impregnados em óleo de tomilho para *C. albicans*, *T. rubrum*, e *S. Aureus*.

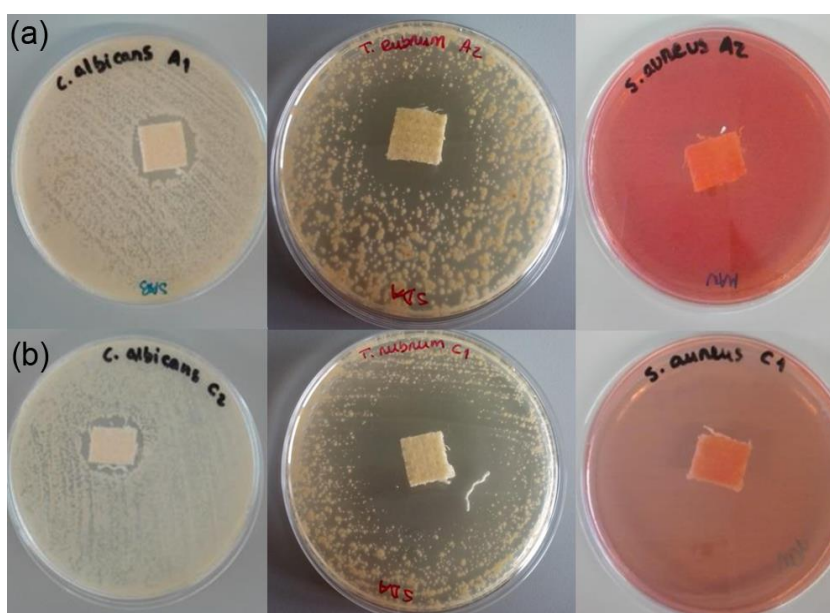


Figura 17. Atividade antimicrobiana realizada pelo método de difusão dos: a) tecidos de algodão com MCT- β -CD e b) tecidos de algodão com MCT- β -CD-mPCM, ambos funcionalizado com 20 μ L/L de óleo de tomilho.

Shahidi et al. (2014) avaliaram a eficiência de produtos antimicrobianos com timol e mostraram que estes apresentavam 100% de eficiência na inibição de *S. aureus*. A interação deste agente com bactérias e leveduras parece perturbar a parede celular ou levar sua destruição e à consequente saída do citoplasma, causando eventualmente morte celular (Pina-Vaz et al., 2004). Alguns estudos demonstraram uma atividade inibitória mais elevada do timol, um componente principal do óleo de tomilho, contra *E. coli* do que contra *S. aureus*. A seletividade da ação poderia ser justificada pela composição e estrutura diferentes da parede celular das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Além disso, o timol exibiu melhor efeito antimicrobiano quando associado com MCT- β -CD do que quando estava apenas adsorvido na superfície da fibra (Rukmani and Sundrarajan, 2011; Sundrarajan and Rukmani, 2012).

Os tecidos de algodão com MCT- β -CD e óleo de tomilho e os com mPCM, MCT- β -CD e óleo, parecem ser menos eficazes contra fungos do que contra bactérias. No entanto, demonstraram propriedades antifúngicas contra *T. rubrum* e *C. albicans* (Tabela 10 e Figura 17), sendo o dermatófito mais suscetível que a levedura.

2.5.8 Cinética de liberação do óleo de tomilho

O mecanismo da cinética de liberação de óleo de tomilho impregnado nos têxteis funcionalizados foi analisado. A Figura 18 mostra a cinética de liberação controlada para os tecidos de algodão com óleo de tomilho e tecidos de algodão funcionalizados com MCT- β -CD e carregados com óleo de tomilho. O equilíbrio foi atingido após aproximadamente 10 minutos para tecidos de algodão com óleo de tomilho e depois de 24 horas para tecidos de algodão com óleo encapsulado.

Avaliando o perfil de liberação controlada, observa-se que existe semelhança para ambas as amostras durante os primeiros 2 minutos, com uma alteração subsequente na inclinação das curvas de liberação. Esta primeira fase do processo, muitas vezes chamada de *burst effect*, é onde cerca de 60% da droga se liberta em ambos os casos. O esgotamento precoce do fármaco é uma desvantagem relativamente à liberação pretendida a longo prazo. No entanto, valores entre 10-80%, dependendo da quantidade de carga, são frequentemente obtidos para aplicações semelhantes (Wang et al., 2004).

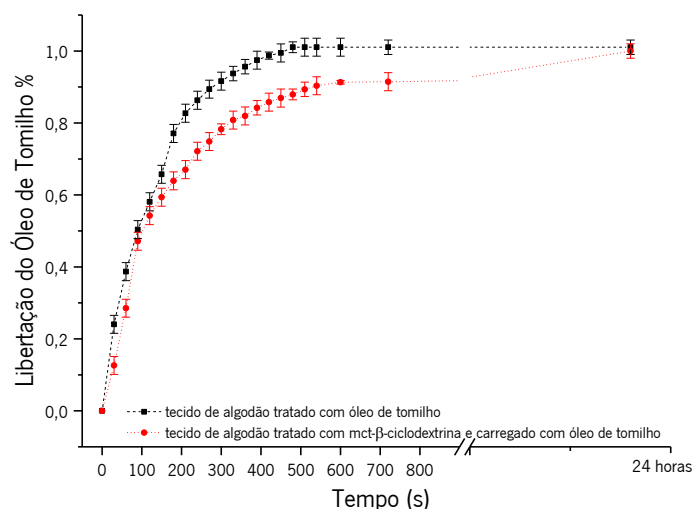


Figura 18. Perfis da liberação controlada do óleo de tomilho em solução alcalina, das amostras de algodão com óleo de tomilho absorvido e algodão funcionalizado com MCT-β-ciclodextrinas e óleo de tomilho.

O modelo cinético de Korsmeyer-Peppas (1983) é uma ferramenta muito útil para descrever sistemas de liberação controlada e descreve a taxa de liberação rápida de compostos aplicando a equação abaixo. Este modelo é muito adotado pela comunidade científica pela sua simplicidade (Peppas and Narasimhan, 2014).

Na equação 1, n é um expoente de difusão que indica o tipo de mecanismo de liberação, considerando as estruturas têxteis como cilindros ou materiais com geometrias não planas. Se n for igual a 0,45, a liberação do composto ocorre por um processo denominado difusão *Fickiana*. No entanto, se n for um valor entre $0,45 < n < 1,0$ a liberação ocorre por um processo de difusão anômalo. Para $n = 1,0$ há que considerar uma difusão não-*Fickiana* (Langenhove, 2007; Ritger and Peppas, 1987).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad (1)$$

Considerando uma liberação do óleo de tomilho de cerca de 80% e aplicando a equação de Korsmeyer-Peppas, calcularam-se e interpretaram-se os parâmetros K e n . Para os tecidos de algodão com óleo de tomilho adsorvido por imersão, o coeficiente de correlação obtido foi $R^2 = 0,9976$, o qui-quadrado 0,0001 e o $K = 0,0293 \pm 0,0031$ com $n = 0,620 \pm 0,0220$. Para os tecidos de algodão funcionalizados com MCT-β-CD e óleo de tomilho, o coeficiente de correlação

obtido foi $R^2 = 0,9657$, o qui-quadrado 0,0023 e o $K = 0,0360 \pm 0,0100$ com $n = 0,5444 \pm 0,0510$. Com base nesses parâmetros, pode assumir-se que a liberação de óleo seguiu um mecanismo de difusão anômalo em ambas as situações (Ritger and Peppas, 1987).

O mecanismo de liberação é condicionada pela morfologia, concentração e distribuição do composto, para além da hidrofobicidade ou hidrofiliidade do material que compõe a matriz (Sóti et al., 2015). O mecanismo de difusão anômalo seria de esperar, uma vez que a matriz é composta por fibras celulósicas hidrofílicas, em que a afinidade com a água propicia o relaxamento das cadeias poliméricas, modificando as interações ocorridas e permitindo diferentes tipos de liberação do composto (Lee, 1985).

2.6 Conclusão

Neste trabalho foram obtidos tecidos de algodão que combinam propriedades de termorregulação com atividade antimicrobiana contra *S. aureus*, *E. coli*, *T. rubrum*, *P. aeruginosa* e *C. albicans*, por um método de funcionalização simples. Para tal, foram conjugadas microcápsulas de PCMs e MCT- β -CD, aplicadas no mesmo banho, impregnando depois os materiais acabados com óleo de tomilho, como um agente ativo modelo.

A liberação controlada do óleo presente nos tecidos funcionalizados foi analisado usando o modelo de Korsmeyer-Peppas e verificou-se que a liberação ocorria de acordo com um mecanismo anômalo. Verificou-se, ainda, que o material modificado retém as propriedades térmicas após fricção e lavagem e permanece hidrofílico no final do processo de acabamento. Portanto, supõe-se que estes tecidos em algodão com propriedades termorreguladoras e desenvolvidos com propriedades antimicrobianas moduladas, podem eventualmente ser utilizados em várias áreas de saúde e aplicações biomédicas sem prejuízo do seu contributo para vestuário desportivo.

Referências

- Abbaszadeh, S., Sharifzadeh, A., Shokri, H., Khosravi, A.R., Abbaszadeh, A., 2014. Antifungal efficacy of thymol, carvacrol, eugenol and menthol as alternative agents to control the growth of food-relevant fungi. *J. Mycol. Med.* 24, 51–56.
- Abdel-Mohdy, F.A., Fouda, M.M.G., Rehan, M.F., Aly, A.S., 2008. Repellency of controlled-release treated cotton fabrics based on cypermethrin and prallethrin. *Carbohydr. Polym.* 73, 92–97.
- Bereck, A., 2010. Cyclodextrins in textile finishing: Fixation and analysis. *Adv. Mater. Res.* 93–94, 1–4.
- Bhaskara, U.R., Tourrette, A., Jocic, D., Warmoeskerken, M.M.C.G., 2014. Attachment of β -Cyclodextrins on Cotton and Influence of β -Cyclodextrin on Ester Formation with BTCA on Cotton. *AATCC J. Res.* 1, 28–38.
- Buschmann, H.-J., Denter, U., Knittel, D., Schollmeyer, E., 1998. The use of Cyclodextrins in textile processes — An overview. *J. Text. Inst.* 89, 554–561.
- Cabrales, L., Abidi, N., Hammond, A., Hamood, A., 2012. Cotton fabric functionalization with cyclodextrins. *J. Mater. Environ. Sci.* 3, 561–574.
- Cardoso, I., Gomes, J.N.R., 2009. The application of microcapsules of PCM in flame resistant non-woven materials. *Int. J. Cloth. Sci. Technol.* 21, 102–108.
- Celcar, D., 2013. Influence of Phase-Change Materials on thermo-physiological comfort in warm environment. *J. Text.* 2013, 1–9.
- Cowan, M.M., 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Microbiol. Rev.* 12, 564–582.
- Dehabadi, V.A., Buschmann, H.-J., Gutmann, J.S., 2014. Spectrophotometric estimation of the accessible inclusion sites of β -cyclodextrin fixed on cotton fabrics using phenolic dyestuffs. *Anal. Methods* 6, 3382–3387.
- Del Valle, E.M.M., 2004. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochem.* 39, 1033–1046.
- Demirbağ, S., Aksoy, S.A., 2016. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics. *Fibers Polym.* 17, 408–417.
- Ferrero, F., Periolatto, M., 2015. Modification of surface energy and wetting of textile fibers. In: Aliofkhazraei, M. (Ed.), *Wetting and Wettability*. InTech, p. 382.
- Filgueiras, A.P.A., Fangueiro, R., Soutinho, F., 2008. A importância de fibras e fios no design de têxteis destinados à prática desportiva. *Estud. em Des.* 15, 20.
- Ghannoum, M., Isham, N., 2014. Fungal nail infections (Onychomycosis): A never-ending story? *PLoS Pathog.* 10, 1–5.
- Goel, A., Nene, S.N., 1995. Modifications in the Phenolphthalein Method for Spectrophotometric Estimation of Beta Cyclodextrin. *Starch / Starke* 47, 399–400.
- Gomes, J.I.N. da R., Lima, C.J.E., 2012. Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. US008329223B2.
- Grigoriu, A., Luca, C., Lisa, G., Grigoriu, A., 2009. On the Thermal Stability of Flax Fabrics Grafted with Monochlorotriazinyl- β -Cyclodextrin and Treated with Cinnamic Derivates. *Cellul. Chem. Technol* 43, 153–161.
- Gulrajania, M.L., Gupta, D., 2011. Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian J. Fibre Text. Res.* 36, 388–397.
- Hwang, J.S., Kim, J.N., Wee, Y.J., Yun, J.S., Jang, H.G., Kim, S.H., Ryu, H.W., 2006. Preparation and

- characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 11, 332–336.
- Iqbal, K., Sun, D., 2015. Development of thermal stable multifilament yarn containing micro-encapsulated phase change materials. *Fibers Polym.* 16, 1156–1162.
- Issazadeh- Baltorki, H., Khoddami, A., 2014. Cyclodextrin-coated denim fabrics as novel carriers for ingredient deliveries to the skin. *Carbohydr. Polym.* 110, 513–517.
- Joshi, M., Ali, S.W., Rajendran, S., 2007. Antibacterial finishing of polyester/cotton blend fabrics using neem (*azadirachta indica*): A natural bioactive agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 793–800.
- Jouki, M., Mortazavi, S.A., Yazdi, F.T., Koochehi, A., 2014. Characterization of antioxidant-antibacterial quince seed mucilage films containing thyme essential oil. *Carbohydr. Polym.* 99, 537–546.
- Kalembe, D., Kunicka, A., 2003. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr. Med. Chem.* 10, 813–829.
- Karthekeyan, M., Visagavel, K., Ramachandran, T., Ilangkumuran, M., Kirubakaran, M., 2015. Innovation in textiles : integration of nanoencapsulation of PCMs in cotton fabric. In: *International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology*. pp. 85–91.
- Khanna, S., Sharma, S., Chakraborty, J.N., 2015. Performance assessment of fragrance finished cotton with cyclodextrin assisted anchoring hosts. *Fash. Text.* 2, 1–17.
- Koo, K., Choe, J., Park, Y., 2009. The application of PCMMcs and SiC by commercially direct dual-complex coating on textile polymer. *Appl. Surf. Sci.* 255, 8313–8318.
- Korsmeyer, R.W., Gurny, R., Doelker, E., Buri, P., Peppas, N.A., 1983. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *Int. J. Pharm.* 15, 25–35.
- Langenhove, L. Van, 2007. Textile-based drug release systems. In: *Langenhove, L. Van (Ed.), Smart Textiles for Medicine and Healthcare: Materials, Systems and Applications*. Woodhead Publishing, Cambridge, p. 336.
- Latthe, S.S., Gurav, A.B., Maruti, C.S., Vhatkar, R.S., 2012. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2, 76–94.
- Lazar-Baker, E.E., Hetherington, S.D., Ku, V. V., Newman, S.M., 2011. Evaluation of commercial essential oil samples on the growth of postharvest pathogen *Monilinia fructicola* (G. Winter) Honey. *Lett. Appl. Microbiol.* 52, 227–232.
- Lee, P.I., 1985. Kinetics of drug release from hydrogel matrices. *J. Control. Release* 2, 277–288.
- Locci, E., Lai, S., Piras, A., Marongiu, B., Lai, A., 2004. C-CPMAS and H-NMR study of the inclusion complexes of β -cyclodextrin with carvacrol, thymol, and eugenol prepared in supercritical carbon dioxide. *Chem. Biodivers.* 1, 1354–1366.
- Marques, H.M.C., 2010. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Fragr. J.* 25, 313–326.
- Mota, K.S.D.L., Pereira, F.D.O., Oliveira, W.A. De, Lima, I.O., Lima, E.D.O., 2012. Antifungal activity of thymus vulgaris l. essential oil and its constituent phytochemicals against rhizopus oryzae: Interaction with ergosterol. *Molecules* 17, 14418–14433.
- Mourtzinou, I., Kalogeropoulos, N., Papadakis, S.E., Konstantinou, K., Karathanos, V.T., 2008. Encapsulation of nutraceutical monoterpenes in beta-cyclodextrin and modified starch. *J. Food Sci.* 73, 89–94.
- Nostro, A., Roccaro, A.S., Bisignano, G., Marino, A., Cannatelli, M.A., Pizzimenti, F.C., Cioni, P.L., Procopio, F., Blanco, A.R., 2007. Effects of oregano, carvacrol and thymol on *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* biofilms. *J. Med. Microbiol.* 56, 519–523.

- Oliveira, F.R., Fernandes, M., Carneiro, N., Pedro Souto, A., 2013. Functionalization of wool fabric with phase-change materials microcapsules after plasma surface modification. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 2638–2647.
- Peppas, N.A., Narasimhan, B., 2014. Mathematical models in drug delivery: How modeling has shaped the way we design new drug delivery systems. *J. Control. Release* 190, 75–81.
- Pina-Vaz, C., Rodrigues, A.G., Pinto, E., Costa-de-Oliveira, Tavares, C., Salgueiro, L., Cavaleiro, C., Gonçalves, M.J., Martinez-de-Oliveira, J., 2004. Antifungal activity of Thymus oils and their major compounds. *J. Eur. Acad. Dermatology Venereol.* 18, 73–78.
- Pinho, E., Grootveld, M., Soares, G., Henriques, M., 2014. Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydr. Polym.* 101, 121–35.
- Pinto, E., Hrimpeng, K., Lopes, G., Vaz, S., Gonçalves, M.J., Cavaleiro, C., Salgueiro, L., 2013. Antifungal activity of Ferulago capillaris essential oil against Candida, Cryptococcus, Aspergillus and dermatophyte species. *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 32, 1311–1320.
- Pinto, E., Vale-Silva, L., Cavaleiro, C., Salgueiro, L., 2009. Antifungal activity of the clove essential oil from Syzygium aromaticum on Candida, Aspergillus and dermatophyte species. *J. Med. Microbiol.* 58, 1454–1462.
- Popescu, V., Sandu, I., Muresan, E.I., Istrate, B., Lisa, G., 2014. Effects of the pre-treatment with atmospheric - Air plasma followed by conventional finishing. *Rev. chim.* 65, 676–683.
- Reuscher, H., Hirsenkorn, R., 1996. BETA W7 MCT—new ways in surface modification. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chemistry* 25, 191–196.
- Ristić, T., Zemljič, L.F., Novak, M., Kunčič, M.K., Sonjak, S., Cimerman, N.G., Strnad, S., 2011. Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles. In: Méndez-Vilas, A. (Ed.), *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*. pp. 36–51.
- Ritger, P.L., Peppas, N.A., 1987. A simple equation for description of solute release I. Fickian and Non-Fickian release from Non-Swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *J. Control. Release* 5, 23–36.
- Rukmani, A., Sundrarajan, M., 2011. Inclusion of antibacterial agent thymol on β -cyclodextrin-grafted organic cotton. *J. Ind. Text.* 42, 132–144.
- Sacchetti, G., Maietti, S., Muzzoli, M., Scaglianti, M., Manfredini, S., Radice, M., Bruni, R., 2005. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. *Food Chem.* 91, 621–632.
- Sacevičienė, V., Jucienė, M., Bieliūnienė, V., Čepauskienė, V., Urbelis, V., 2015. Investigation of the wettability of the hydrophobic textile after mechanical treatments. *Proc. Est. Acad. Sci.* 64, 118–123.
- Sanada, H., Nakagami, G., Takehara, K., Goto, T., Ishii, N., Yoshida, S., Ryu, M., Tsunemi, Y., 2014. Antifungal Effect of Non-Woven Textiles Containing Polyhexamethylene Biguanide with Sophorolipid: A Potential Method for Tinea Pedis Prevention. *Healthcare* 2, 183–191.
- Sánchez-Silva, L., Sánchez, P., Rodríguez, J.F., 2011. Effective Method of Microcapsules Production for Smart Fabrics. In: Bernardes, M.A.D.S. (Ed.), *Developments in Heat Transfer*. InTech, Shanghai, pp. 649–666.
- Sánchez, P., Sánchez-Fernandez, M.V., Romero, A., Rodríguez, J.F., Sánchez-Silva, L., 2010. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochim. Acta* 498, 16–21.
- Shahidi, S., Aslan, N., Ghoranneviss, M., Korachi, M., 2014. Effect of thymol on the antibacterial efficiency of plasma-treated cotton fabric. *Cellulose* 21, 1933–1943.
- Simoncic, B., Tomsic, B., 2010. Structures of novel antimicrobial agents for textiles - A review. *Text. Res. J.*

80, 1721–1737.

- Sóti, P.L., Nagy, Z.K., Serneels, G., Vajna, B., Farkas, A., Van Der Gucht, F., Fekete, P., Vigh, T., Wagner, I., Balogh, A., Pataki, H., Mezo, G., Marosi, G., 2015. Preparation and comparison of spray dried and electrospun bioresorbable drug delivery systems. *Eur. Polym. J.* 68, 671–679.
- Sricharussin, W., Sopajaree, C., Maneerung, T., Sangsuriya, N., 2009. Modification of cotton fabrics with β -cyclodextrin derivative for aroma finishing. *J. Text. Inst.* 100, 682–687.
- Sundrarajan, M., Rukmani, A., 2012. Durable antibacterial finishing on organic cotton by inclusion of thymol into cyclodextrin derivative. *E-Journal Chem.* 9, 1511–1517.
- Szente, L., Szejtli, J., 2004. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci. Technol.* 15, 137–142.
- Tao, F., Hill, L.E., Peng, Y., Gomes, C.L., 2014. Synthesis and characterization of β -cyclodextrin inclusion complexes of thymol and thyme oil for antimicrobial delivery applications. *LWT - Food Sci. Technol.* 59, 247–255.
- Vyas, A., Saraf, S., Saraf, S., 2008. Cyclodextrin based novel drug delivery systems. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 62, 23–42.
- Waleczek, K.J., Marques, H.M.C., Hempel, B., Schmidt, P.C., 2003. Phase solubility studies of pure (-)- α -bisabolol and camomile essential oil with β -cyclodextrin. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 55, 247–251.
- Wang, J., Wang, B.M., Schwendeman, S.P., 2004. Mechanistic evaluation of the glucose-induced reduction in initial burst release of octreotide acetate from poly(D,L-lactide-co-glycolide) microspheres. *Biomaterials* 25, 1919–1927.
- Wang, T., Li, B.I.N., Si, H., 2013. Preparation of Regenerated Cellulose Bead and Its Coating With Cyclodextrins. *Cellul. Chem. Technol.* 47, 37–47.
- Wang, Y., 2011. The uniform Si-O coating on cotton fibers by an atmospheric pressure plasma treatment. *J. Macromol. Sci.* 50, 1739–1746.

Capítulo III

Tecido de algodão multifuncional com TiO_2 e PCMs: Introdução de conforto térmico, propriedades de autolimpeza e atividade antimicrobiana

A informação incluída neste capítulo foi usada na publicação:

Scacchetti FAP, et al. A multifunctional cotton fabric using TiO_2 and PCMs: introducing thermal comfort and self-cleaning properties. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, proceedings of the AUTEX 2017 World Conference. Corfu, 2017.

Resumo

O objetivo deste estudo foi estabelecer as condições de processo para obtenção de um material de algodão com termorregulação, propriedades de autolimpeza e atividade antimicrobiana. Para isso, foram aplicadas microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM) e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2 NP). Os tecidos resultantes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), ângulo de contacto e microscopia eletrônica de varrimento (SEM/EDS). As propriedades de autolimpeza dos tecidos tratados foram também analisadas com base na sua capacidade fotocatalítica. Assim, analisou-se a decomposição do corante alaranjado de metilo (MO) e a degradação das manchas de vinho tinto, café e caril após irradiação solar. Verificou-se que a incorporação de partículas de TiO_2 no tecido de algodão conferiu características de autolimpeza e antibacterianas. Por seu lado, a presença das mPCM combinada com TiO_2 aumentou a bioatividade dos materiais.

Palavras-chave: autolimpeza; TiO_2 ; mPCMs; antibacteriano.

3.1 Introdução

O desenvolvimento de têxteis com acabamentos novos é uma maneira eficaz de modificar seu comportamento, melhorando características específicas através da funcionalização de superfície e combinação de novos materiais e tecnologias. Atualmente, o desenvolvimento de acabamentos têxteis usando TiO₂ NP tem atraído interesse devido à possibilidade de produzir tecidos com proteção UV, propriedades fotocatalíticas e de autolimpeza, além de propriedades bacteriostáticas (Qi et al., 2010; Sivakumar et al., 2013; Tomšič et al., 2015; Uddin et al., 2008; Wu et al., 2009; Yuranova et al., 2006).

Contudo, o efeito antibacteriano fotocatalítico não é completamente compreendido. Sabe-se que, as nanopartículas podem inativar as enzimas celulares e danificar o DNA, no entanto existem vários mecanismos propostos (Haghi et al., 2012; Tomšič et al., 2015). As TiO₂ NP, sob irradiação, geram espécies de oxigênio extremamente reativas que, quando colocadas em contato com as células microbianas, induzem uma oxidação enzimática intracelular e resultam na diminuição da atividade respiratória e consequente na morte da célula (Matsunaga et al., 1988; Tomšič et al., 2015). No entanto, a peroxidação dos componentes fosfolipídicos polinsaturados da membrana (Maness et al., 1999; Sunada et al., 2003), ou a decomposição da parede celular e subsequentemente da membrana celular, resultando numa perda de componentes intracelulares são também propostas (Lu et al., 2003). Por outro lado, há concordância universal sobre o efeito de espécies reativas de oxigênio como OH^{*}, HO₂^{*} e O₂^{*} na falência de funções essenciais dependentes da estrutura de membrana intacta (Maness et al., 1999; Tomšič et al., 2015).

Considerando o interesse do desenvolvimento de materiais multifuncionais, o objetivo principal deste estudo foi preparar, caracterizar e avaliar tecidos de algodão com propriedades de autolimpeza, antimicrobianos e com termorregulação, obtidos por um processo de acabamento com nanopartículas de TiO₂ e microcápsulas de PCMs.

3.2 Experimental

3.2.1 Materiais

Usaram-se tecidos planos, 100% algodão, 585 g/m², 46 fios/cm de urdume e 17 fios/cm de trama, branqueados previamente, fornecidos pela Têxtil Belém (Brasil). O TiO₂ NP (Aeroxide, P25) foi adquirido a Quimidroga (Espanha), as microcápsulas de PCM foram fornecidas pela Devan

(Portugal), evo® Pret RGE adquiridas da Dystar (Portugal), todos os outros reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Portugal).

3.2.2 Processo de acabamento

O TiO₂ NP (6%) foi aplicado sozinho ou com mPCMs (300 g/L), tendo sido sujeito ou não a reticulação com a resina RGE (60 g/L). O processo de aplicação foi realizado numa e em duas etapas de aplicação: Impregnação com TiO₂ NP, seguido de secagem e aplicação de mPCMs; ou aplicação de TiO₂ e mPCMs no mesmo banho. Após o processo de impregnação, as amostras foram secas a 100°C durante 2 minutos e reticuladas a 140°C durante 2 minutos. Finalmente, foram enxaguadas cuidadosamente com água da torneira e secas à temperatura ambiente.

3.2.3 Caracterização das amostras

3.2.3.1 Caracterização da superfície do material têxtil

Os espectros de infravermelho de amostras de algodão foram registados no espectrofotómetro FTIR Avatar 360 com ATR. Cada espectro foi analisado com um varrimento de 60 vezes e com uma resolução de 16 cm⁻¹. As pastilhas de KBr de TiO₂ e RGE e de NaCl de mPCM foram feitas e analisadas no mesmo equipamento sem o dispositivo ATR.

A caracterização de superfície das amostras antes e após os tratamentos com TiO₂ e mPCM, e também após a lavagem, foi feita por SEM e EDS (NanoSEM, NOVA 200, FEI Co). As análises foram realizadas com alta resolução após o revestimento de uma fina camada de ouro paládio.

As medições de ângulo de contato estático e dinâmico foram realizadas e analisadas num instrumento OCA20, Dataphysics. Fez-se dez repetições de leitura por amostra.

3.2.3.2 Avaliação do efeito autolimpante pela degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metilo (MO)

Avaliou-se o efeito de amostras modificadas sobre solução com alaranjado de metilo (MO). As amostras (2,5x2,5 cm) foram colocadas separadamente em 50 ml de solução de MO (4 mg/L). Estas soluções foram mantidas em agitação durante 30 minutos no escuro, a fim de se atingir o equilíbrio de adsorção (Wu et al., 2009). Em seguida, foram expostas à radiação UV (Philip TLD 12W/08, 365nm, a 10cm da incidência), mantendo agitação vigorosa. A concentração das

soluções foi monitorizada por medições de absorção a 464 nm e utilizando uma curva de calibração previamente preparada (espectrofotômetro Shimadzu UV-1800).

3.2.3.3 Avaliação do efeito de autolimpeza pela degradação de manchas de vinho tinto, café e caril

A eficiência fotocatalítica de tecidos funcionalizados (4,5x4,5 cm) foram avaliadas pela degradação de manchas (2 gotas) de vinho tinto (Casa Ferreirinha, 11,5% de álcool), café (Delta, 1,2g pó solúvel/100 mL) e caril (5g pó/100 mL) (Qi et al., 2010). As amostras foram expostas à irradiação (UVA 315 a 400 nm, 0,75 W/m²/nm) no instrumento de teste QUV Tester (Q-LAB). Os resultados foram analisados visualmente e comparando as curvas de reflectância das amostras.

3.2.3.4 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os ensaios de DSC foram realizadas com o instrumento de calorimetria diferencial de varrimento Mettler Toledo DSC-822e. Os testes foram realizados em triplicado, em áreas aleatórias de cada amostra e os valores médios foram registados. O peso de cada amostra foi mantido constante (9,4 ± 0,1 mg). O ponto de fusão e do calor de fusão foram calibrados utilizando padrões de índio sob atmosfera de azoto (80 mL/min). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 0 a 50°C para examinar o efeito de termorregulação dos tecidos contendo mPCM.

3.2.3.5 Efeito da lavagem na termorregulação e no desempenho de autolimpeza

Os testes relacionados com o efeito de termorregulação e autolimpeza dos tecidos funcionalizados com algodão foram repetidos após o processo de lavagem. As condições de lavagem foram definidas de acordo com o ensaio A15 da ISO 105-C06:2010 (temperatura de 40°C, 30 minutos, 10 esferas de aço e 4 g/L de detergente ECE). As amostras foram avaliadas após 1 e 5 ciclos de lavagem, comparando os termogramas de DSC e a fotodegradação do corante MO.

3.2.3.6 Teste de eficiência antimicrobiana

As bactérias utilizadas foram *Escherichia coli* ATCC® 25922™ e *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538™, e o fungo *Candida albicans* ATCC® 10231™. Todas as amostras foram esterilizadas em autoclave a 121°C durante 15 min. As mostras de tecido de algodão, de algodão revestido com TiO₂ NP e com TiO₂ NP e mPCM de 6,25 cm² foram colocadas em frascos de Erlenmeyer separados

(100mL); 0,5mL de inoculo foi adicionado a cada frasco, com microrganismos na concentração de 0.11-2.8x10⁵ colónias CFU/mL. Todos os ensaios foram feitos em duplicado.

O número de células viáveis foi contado manualmente após exposição à irradiação UV (Philip TLD 12W/08 lâmpada UV, 365 nm), durante 0h, 1h, e 4h de irradiação. Os resultados, após a multiplicação com o factor de diluição, foram expressos como unidades médias de formação de colónias CFU/mL, de acordo com o descrito na norma AATCC 100:2012 (adaptada). A redução do crescimento microbiano (R), que é uma medida da atividade das amostras, foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$R = \frac{(B-A)}{B} * 100 \quad (2)$$

Onde A indica o número de CFUs que sobreviveram após 4h de exposição à irradiação UV e B o número de CFUs inicial.

3.3 Análise e discussão dos resultados

3.3.1 Caracterização da superfície do têxtil

A superfície das amostras foi caracterizada por SEM e EDS. Analisando as imagens das Figuras 19b e 19c, observa-se as TiO₂ NP e mPCM na superfície do tecido. A Figura 19b confirma uma distribuição homogênea de partículas de TiO₂, enquanto que a Figura 19c mostra uma formação de alguns agregados de TiO₂ NP com mPCMs relativamente dispersos na superfície, formando uma camada fina de revestimento. Além disso, os resultados da caracterização por EDS (Figura 20) confirmaram a presença de nanopartículas de TiO₂ com a presença de Si na superfície do algodão funcionalizado.

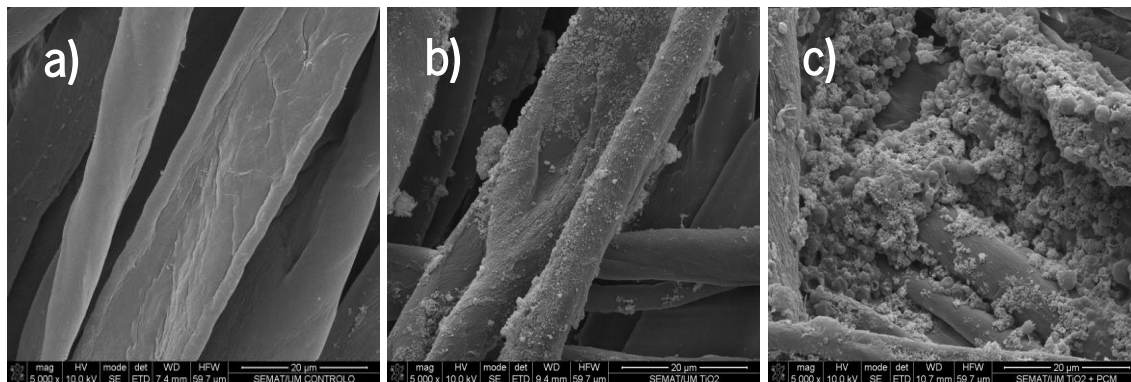


Figura 19. Micrografias SEM de: a) tecido não funcionalizado (ampliação 5000x), b) tecido tratado com de TiO_2 NP (ampliação 5000x) e c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCMs (ampliação 5000x).

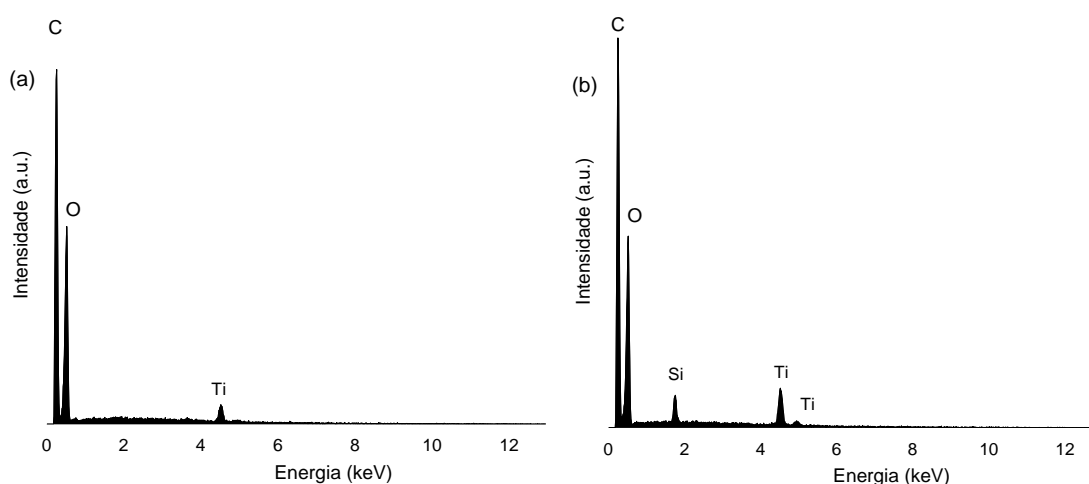


Figura 20. Difratoograma de raios-X referente às amostras: a) tecido tratado com de TiO_2 NP, b) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM.

Os espectros de infravermelho do algodão mostram uma banda larga a $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ correspondente a vibração de estiramento dos -OH da celulose e o alongamento assimétrico dos C-H é observado a 2900 cm^{-1} e $1450\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. A absorção complexa na gama de $1250\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ está associada ao alongamento dos grupos C-O-C da celulose (Uddin et al., 2008). O espectro das TiO_2 NP mostra um pico característico a 494 cm^{-1} (Figura 21a), porém analisando o espectro da amostra tratada por deposição convencional com TiO_2 (região $<700\text{ cm}^{-1}$), não foi possível identificar o pico correspondente ao TiO_2 , provavelmente devido à complexidade do espectro da fibra de algodão (Tomšič et al., 2015; Vuk et al., 2005).

As aplicações de TiO_2 NP com resina RGE (Figura 21b), uma resina de dimetilol di-hidroxietileno-ureia modificada (DMDHEU), evidenciaram um pico típico a 1697 cm^{-1} , devido aos grupos hidroxilo capazes de reagir com a celulose por esterificação (Gonzales et al., 1996; Lam et al., 2012).

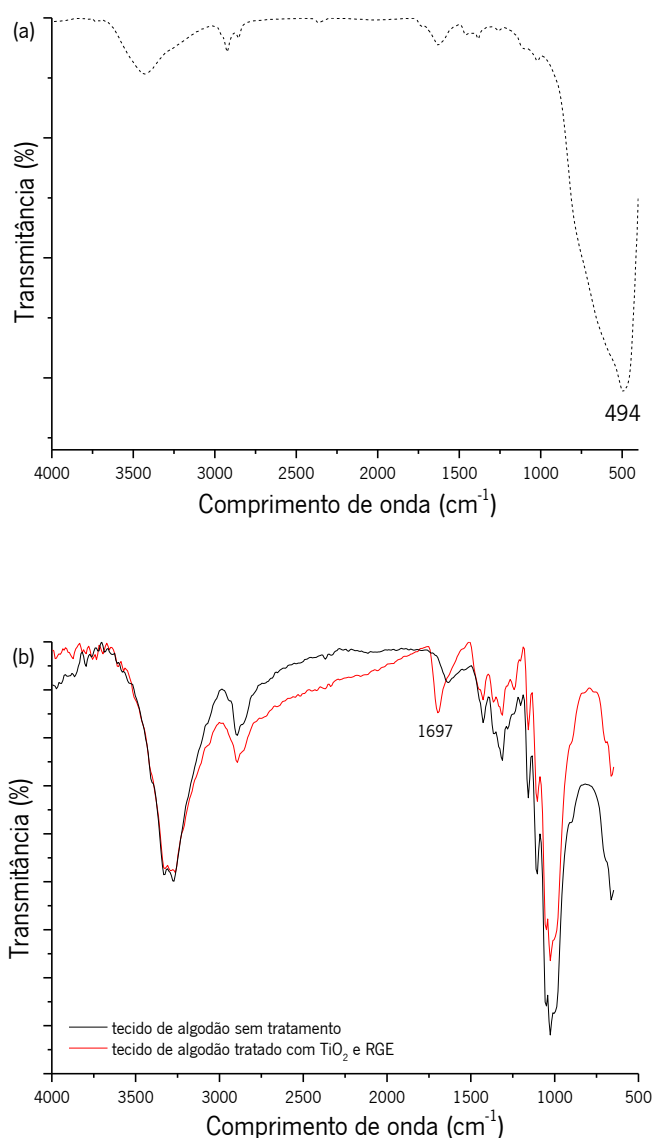


Figura 21. Espectros FTIR de: a) TiO_2 NP (pó) e b) tecidos de algodão sem tratamento e com de TiO_2 NP e RGE.

Deve notar-se (Figura 22) que o tecido de algodão com TiO_2 NP e mPCM tem um pequeno pico a 805 cm^{-1} relacionado com a quebra dos grupos Si-O-Si devido à formação de ligação de Si-O-celulose (Wang, 2011). Observa-se também uma banda larga simples de baixa intensidade a 891-912 cm^{-1} , indicativa de que as bandas SiOH e Si-O-Ti se sobrepõem, de acordo com o descrito em aplicações semelhantes (Tomšič et al., 2015). Além disso, observou-se o aumento na intensidade das bandas de absorção atribuídas às vibrações de estiramento de CH a 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} . Uma vez que ocorreu a reação entre os $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHR}$ presentes nas microcápsulas e os grupos

O-H em celulose (Gomes and Lima, 2012), os C-H aumentados poderão explicar-se pela contribuição de cadeias de parafina dos PCMs (Salaun et al., 2010).

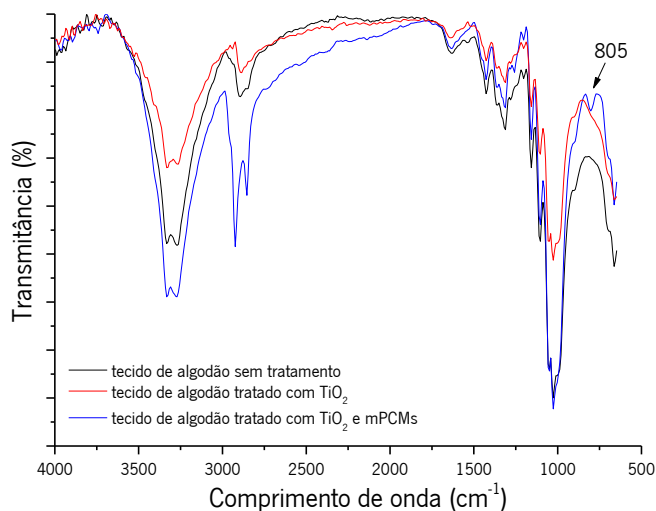


Figura 22. Espectros de FTIR de: tecido de algodão não tratado, tratado com TiO_2 NP e tratado com TiO_2 NP e com mPCM.

Os ângulos de contato estático e dinâmico foram medidos para avaliar a hidrofiliidade das superfícies modificadas. Uma gota de água é imediatamente absorvida se a superfície possuir grupos polares suficientes e é considerada hidrofílica (ângulo menor que 30°) ou hidrofóbica (ângulo superior a 90°) se isso não acontecer (Ferrero and Periolatto, 2015; Sacevičienė et al., 2015). Para as amostras não tratadas e para as tratadas com TiO_2 NP, as gotas são imediatamente absorvidas. Porém, o algodão com TiO_2 e mPCMs apresentaram um ângulo de contacto de $132,4^\circ$. No entanto, o tempo médio para a absorção da gota de água é de 1,9 segundos aproximadamente, sugerindo que a superfície ainda é hidrofílica.

3.3.2 Degradação fotocatalítica do corante MO

O comportamento fotocatalítico dos materiais modificados foi avaliado através do efeito de degradação do corante alaranjado de metilo (MO). O mecanismo de decomposição orgânica é bem conhecido, sendo os radicais altamente oxidativos gerados na superfície de TiO_2 (Wu et al., 2009). Para avaliar especificamente a atividade de TiO_2 , realizou-se um teste anterior utilizando TiO_2 em pó em concentração semelhante à estimada no tecido após o acabamento. Os resultados

foram comparados com os obtidos com amostra acabada de algodão e um controle. Após a exposição UV, a solução com pó de TiO_2 necessitou de aproximadamente 15h para reduzir 100% a cor da solução. Nesse tempo, as amostras de algodão tratadas com TiO_2 NP provocaram uma redução de cor de 89%.

Verificou-se que 42% da solução de controlo foi descorada em 24h, enquanto que apenas 21% de descoloração ocorreu com as amostras tratadas com TiO_2 e RGE (Figura 23). A diminuição de efeito, neste caso, poderá dever-se ao facto do revestimento da superfície pela resina dificultar a geração de radicais de TiO_2 que são responsáveis pela degradação do corante.

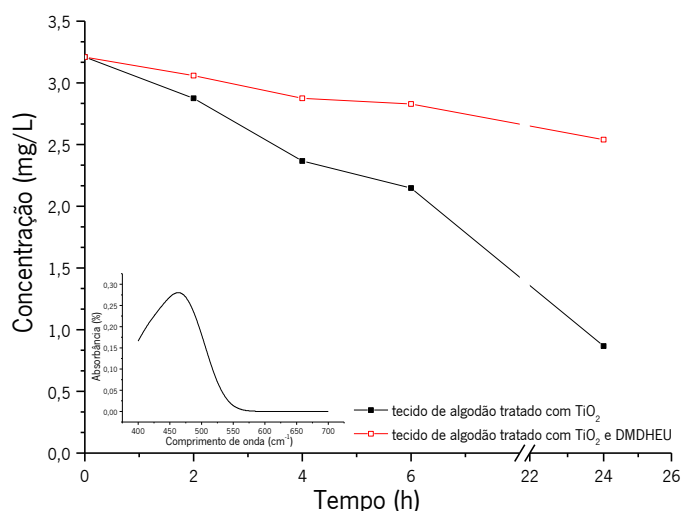


Figura 23. Fotodegradação do corante MO: tecido de algodão tratados com de TiO_2 NP e tratados com de TiO_2 NP e resina RGE

As amostras obtidas por aplicação de TiO_2 NP e TiO_2 NP com mPCMs no mesmo banho (1 processo, 1 etapa) ou em banhos sequenciais (1 processo, 2 etapas) foram comparadas em termos de comportamento fotocatalítico após 10h de exposição à luz (Figura 24). Obtiveram-se resultados semelhantes para aplicações de TiO_2 sozinhas ou combinadas no processo em duas etapas, 42,5% e 48,8% de redução de cor respetivamente (Qi et al., 2010; Wu et al., 2009). Contudo, nas amostras com aplicação numa única etapa, a redução foi de 14,6%.

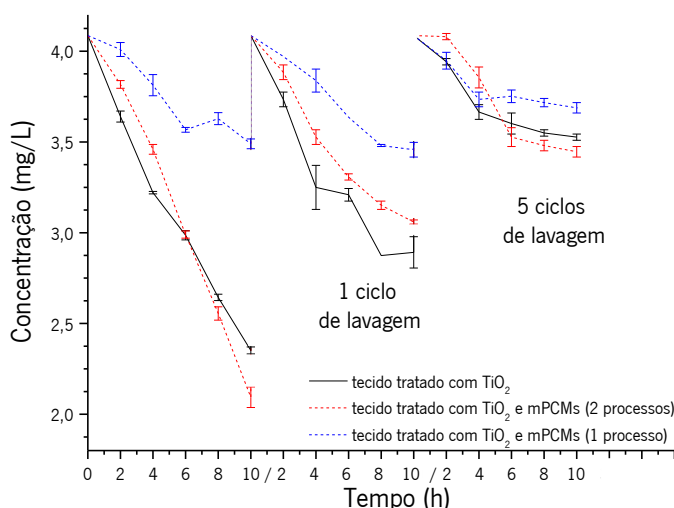


Figura 24. Fotodegradação do corante MO: tecidos funcionalizados após os ciclos de lavagem.

No entanto, a atividade fotocatalítica das amostras funcionalizadas com TiO_2 NP ou com a combinação de TiO_2 NP e mPCM foi reduzida após 5 ciclos de lavagem, apresentando valores semelhantes aos obtido com o processo numa única etapa, 13,7% e 15,7% de redução de cor respectivamente. Estes resultados concordam com os obtidos por Carneiro et al. (2016), confirmando um nível reduzido de nanopartículas fixadas na superfície do material e a sua perda durante a lavagem, com a consequente diminuição da eficiência fotocatalítica, como se pode verificar observando a figura 25.

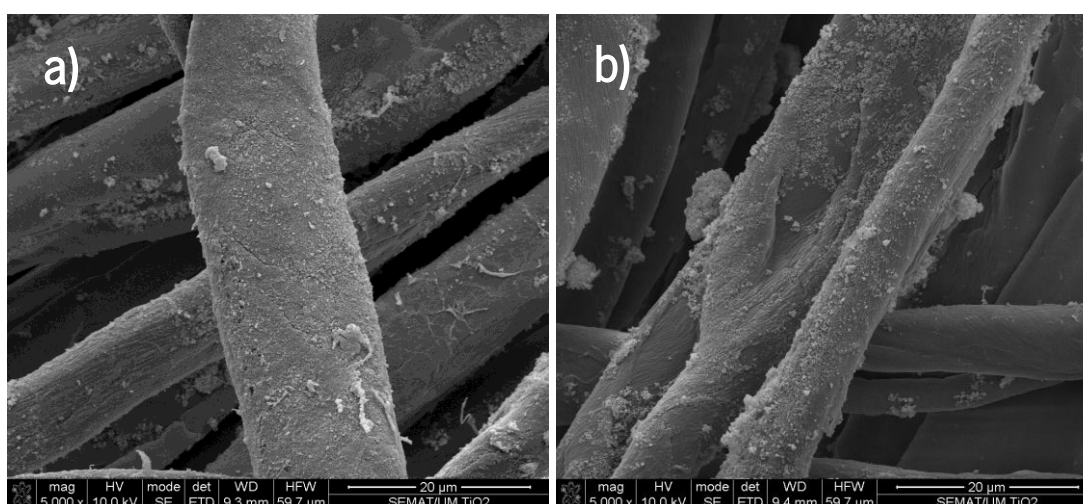


Figura 25. Micrografias SEM de: a) tecido funcionalizado com TiO_2 NP (ampliação 5000x) e b) tecido funcionalizado com TiO_2 NP após 5 lavagens (ampliação 5000x).

3.3.3 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial - DSC

O comportamento térmico das amostras preparadas foi analisado por DSC. Os resultados calorimétricos dependem diretamente da quantidade de mPCM fixada na superfície, mas também está relacionado com outros fatores como a estrutura têxtil, conforme já tinha sido dito (Sánchez-Silva et al., 2011; Sánchez et al., 2010). A partir de uma análise gravimétrica, a quantidade de mPCM no tecido foi de $8,7 \pm 2,4\%$ (p/p) quando aplicadas sozinhas e $9,58 \pm 1,9\%$ (p/p) quando aplicadas com as TiO₂ NP. Apesar desta pequena diferença no teor de nanopartículas, os termogramas mostraram diferenças entre as amostras quanto ao armazenamento de calor latente. Enquanto as amostras com mPCM apresentaram $5,86 \pm 0,3$ J/g, as amostras com mPCM e TiO₂ NP apresentaram $2,56 \pm 0,07$ J/g. Além disso, ambas as amostras mostraram uma ligeira diferença no armazenamento de calor latente mesmo após 5 ciclos de lavagem, $4,31 \pm 0,21$ J/g e $1,41 \pm 0,11$ J/g, confirmando a integridade das microcápsulas adicionadas ao material têxtil (Figura 26). Resultados semelhantes foram apresentados por Shin et al. (2005b) e (2005a) e também por Karthikeyan et al. (2014).

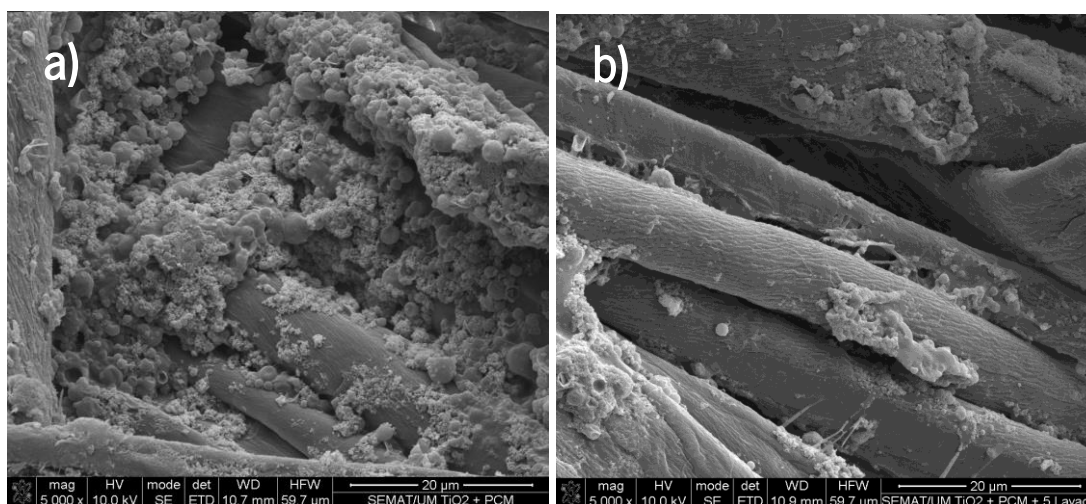


Figura 26. Micrografias SEM de: a) tecido funcionalizado com TiO₂ NP e mPCMs, b) tecido funcionalizado com TiO₂ NP e mPCMs após 5 lavagens.

3.3.4 Avaliação da degradação das manchas de vinho tinto, café e caril

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os resultados da degradação de manchas de vinho tinto, caril e café em amostras do tecido controle, tratado com TiO_2 NP e tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, antes e após a irradiação de luz no QUV Tester.

As manchas de vinho para o tecido de algodão tratado com TiO_2 NP (Figura 27b) e tratado com TiO_2 NP e mPCM (Figura 27c) apresentam uma ligeira diferença na cor, enquanto que, o controle do algodão (Figura 27a) exibiu uma menor descoloração. Isto indica que os tecidos revestidos com TiO_2 NP têm um desempenho ligeiramente superior em termos de degradação da mancha (Figura 27d), em concordância com os resultados obtidos na degradação do MO descritos (Figura 24). No entanto, mesmo após 24 horas de exposição à luz não se verificou uma descoloração completa da mancha de vinho nas amostras.

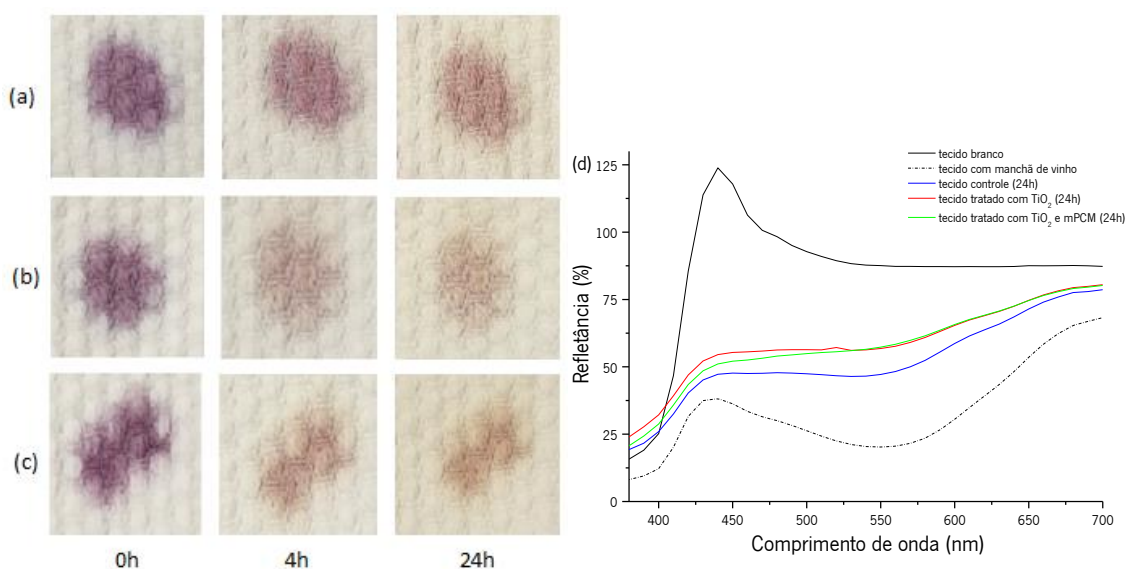


Figura 27. Degradação das manchas de vinho nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP, c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.

Mas, as manchas de caril e café foram quase completamente descoloridas, com um efeito mais evidente no caso das amostras acabadas com o TiO_2 NP e TiO_2 NP e mPCM comparados com a amostra controle de algodão (Figura 28 e 29).

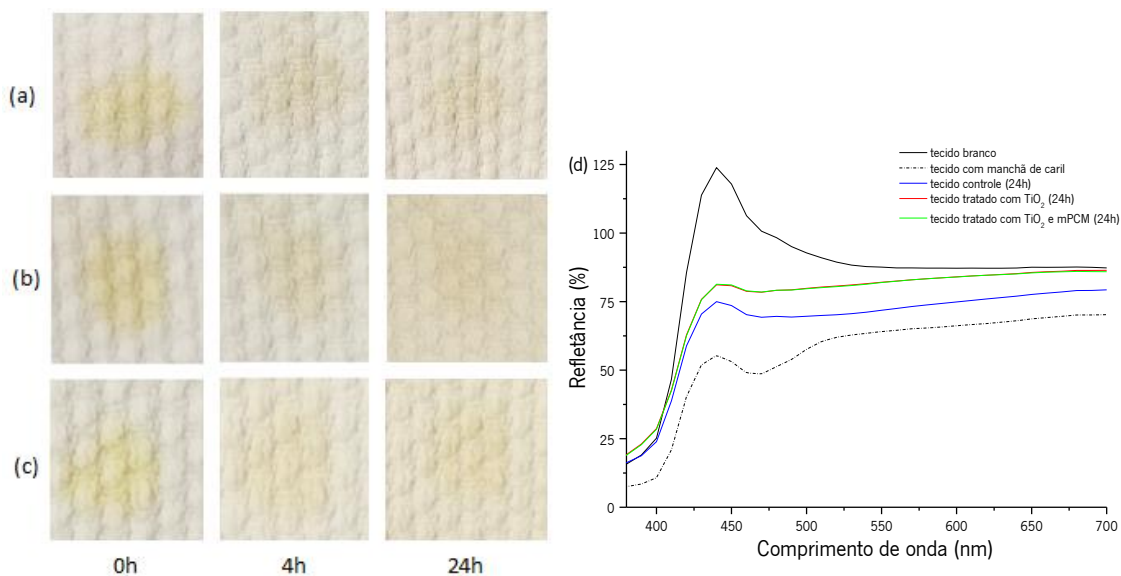


Figura 28. Degradação das manchas de caril nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP, c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.

Além disso, é perceptível que, após 4h de irradiação de luz ocorre um amarelecimento das amostras. Indicando a influencia do acabamento com TiO_2 NP em substratos na descoloração das manchas, porém uma exposição prolongada acaba por ser nociva aos tecidos, aumentando o grau de amarelo.

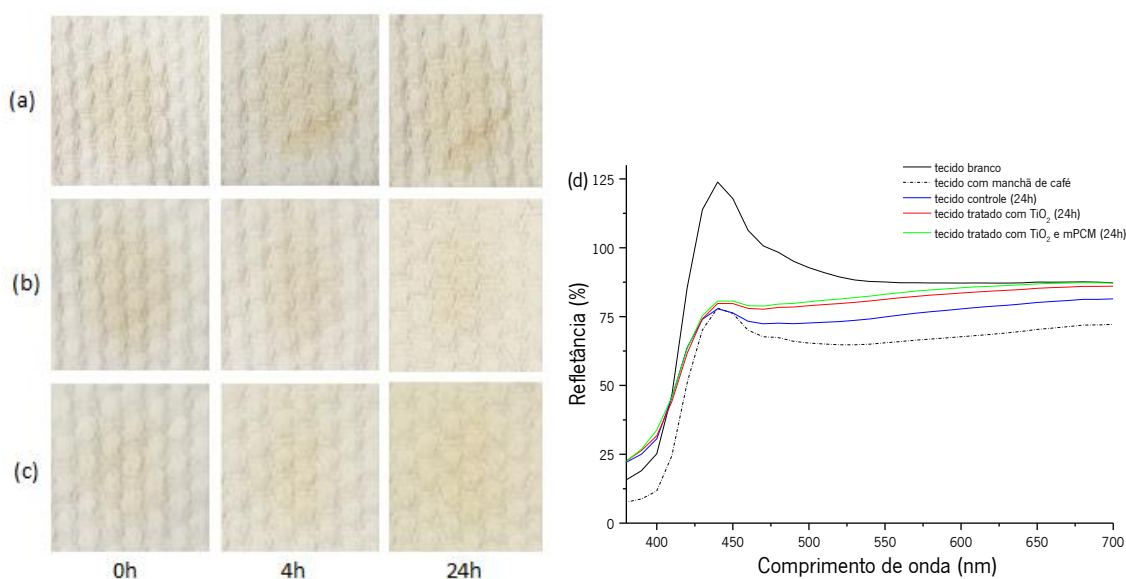


Figura 29. Degradação das manchas de café nas amostras de: a) tecido controle, b) tecido tratado com TiO_2 NP, c) tecido tratado com TiO_2 NP e mPCM, após exposição a irradiação e d) gráfico de refletância das amostras após 24h de exposição à luz.

3.3.5 Análise da eficiência antimicrobiana

A avaliação da atividade antimicrobiana dos tecidos de algodão tratados com TiO₂ NP e TiO₂ NP com mPCM foi determinada como descrito anteriormente e os resultados apresentam-se na Tabela 11. A irradiação UV não teve efeito significativo por si só nas bactérias testadas, tendo estas crescido nas amostras não tratadas. No entanto, inibiu o crescimento do fungo. No caso das amostras com os diferentes tratamentos notou-se que houve uma redução no número de células de microrganismos quando comparadas com a amostra controle, com uma diferença mais expressiva após maior tempo de exposição à radiação UV.

Tabela 11. Resultados da atividade antimicrobiana para os têxteis funcionalizados com TiO₂ NP após 4h de irradiação.

Amostras	Redução de microrganismos (%)		
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>
Controle de algodão	a	a	77
Algodão tratado com TiO ₂ NP	37	2,5	73
Algodão tratado com TiO ₂ NP e mPCM	98	58	27,5

a: crescimento de microrganismos.

Para *S. aureus*, a amostra tratada com TiO₂ NP apresentou uma redução de 37% no crescimento dos microrganismos e a amostra tratada com TiO₂ NP e mPCM uma redução de 98%. Para *E. Coli*, a amostra tratada com TiO₂ NP apresentou uma redução de 2,5% e a amostra tratada com TiO₂ NP combinado com mPCM uma redução de 58%. No entanto, a eficiência observada nestes ensaios foi menor quando comparada com a descrita noutros estudos (Daoud et al., 2005; Qi et al., 2006; Tomšič et al., 2015). Maness et al. (1999) verificaram que uma baixa dose de TiO₂ (0,1 mg/mL) na presença de luz UV era capaz de matar completamente as células de *E. coli* se a concentração inicial de células fosse inferior a 10⁶ CFU/mL, mas não conseguia matar eficazmente células numa suspensão contendo 10⁶ CFU/mL. Contudo, os resultados obtidos são interessantes, uma vez que a concentração de microrganismos testado foi de 0,14-2,8x10⁵. No caso de *C. albicans*, a amostra tratada com TiO₂ NP apresentou uma redução de 73%, mas a amostra de controle apresentou um resultado semelhante (77%). Por outro lado, as amostras tratadas com TiO₂ NP e mPCM mostraram um efeito de inferior no crescimento do fungo, apenas 27,5%.

Segundo os resultados apresentados por Abu et al. (2007), *C. albicans* pode sofrer uma drástica redução no número de células viáveis por exposição à irradiação UV, variando os resultados com a intensidade de radiação e com o tempo de exposição. Também é importante salientar que foi observada uma ligeira diminuição nas propriedades de adesão do material tratado com TiO₂ NP e mPCM, o que pode ter influenciado o comportamento antimicrobiano (Bajpai et al., 2011).

3.4 Conclusão

Neste estudo, obteve-se um tecido de algodão com termorregulação e ação bacteriostática contra *S. aureus*, *E. coli* e *C. albicans* por aplicação de TiO₂ NP e mPCMs. Os Processos de acabamento numa e duas etapas foram analisados e os resultados mostraram que a aplicação em duas etapas de acabamento foi a melhor em termos de propriedades de autolimpeza e de termorregulação dos materiais funcionalizados. Além disso, o efeito antibacteriano apresentado pelas amostras desenvolvidas foi potenciado pela presença de mPCM no material.

Referências

- Abu Sini, M.K., Abu-Elteen, K.H., Elkarmi, A.Z., Hamad, M.A., Khuzaie, R.F., 2007. Influence of various ultraviolet light intensities on pathogenic determinants of *Candida albicans*. *Biotechnology* 6, 210–217.
- Bajpai, V., Bajpai, S., Jha, M.K., Dey, A., Ghosh, S., 2011. Microbial Adherence on Textile Materials: A Review. *J. Environ. Res. Dev.* 5, 666–672.
- Carneiro, J.O., Samantilleke, A.P., Parpot, P., Fernandes, F., Pastor, M., Correia, A., Luís, E.A., Chivanga Barros, A.A., Teixeira, V., 2016. Visible light induced enhanced photocatalytic degradation of industrial effluents (Rhodamine B) in aqueous media using TiO₂ nanoparticles. *J. Nanomater.* 2016, 1–13.
- Daoud, W.A., Xin, J.H., Zhang, Y.H., 2005. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surf. Sci.* 599, 69–75.
- Ferrero, F., Periolatto, M., 2015. Modification of surface energy and wetting of textile fibers. In: Aliofkhazraei, M. (Ed.), *Wetting and Wettability*. InTech, p. 382.
- Gomes, J.I.N. da R., Lima, C.J.E., 2012. Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. US008329223B2.
- Gonzales, E.J., Benerito, R.R., Berni, R.J., Zacharis, H.M., 1996. Kinetics of the reactions of ethyleneurea derivatives with cotton cellulose: Part II: the cellulose-dimethyldihydroxyethyleneurea reaction. *Text. Res. J.* 36, 571–578.
- Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, M.B., Seyyed, S., Faraz, M., Sayyadifar, F., Ghaedi, M., 2012. Antimicrobial effect of TiO₂ nanoparticles on pathogenic strain of *E. coli*. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.* 3, 621–624.
- Karthikeyan, M., Ramachandran, T., Shanmugasundaram, O.L., 2014. Synthesis, characterization, and development of thermally enhanced cotton fabric using nanoencapsulated phase change materials containing paraffin wax. *J. Text. Inst.* 105, 1279–1286.
- Lam, Y.-L., Kan, C.-W., Yuen, C.-W.M., 2012. Developments in functional finishing of cotton fibres-wrinkle-resistant, flame-retardant and antimicrobial treatments. *Text. Prog.* 44, 175–249.
- Lu, Z.-X., Zhou, L., Zhang, Z.-L., Shi, W.-L., Xie, Z.-X., Xie, H.-Y., Pang, D.-W., Shen, P., 2003. Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ Thin Films. *Langmuir* 19, 8765–8768.
- Maness, P., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W. a, 1999. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 4094–4098.
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N., Komine, T., 1988. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1330–1333.
- Qi, K., Daoud, W.A., Xin, J.H., Mak, C.L., Tang, W., Cheung, W.P., 2006. Self-cleaning cotton. *J. Mater. Chem.* 16, 4567–4574.
- Qi, K., Wang, X., Xin, J.H., 2010. Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide. *Text. Res. J.* 0, 1–10.
- Sacevičienė, V., Jucienė, M., Bieliūnienė, V., Čepauskienė, V., Urbelis, V., 2015. Investigation of the wettability of the hydrophobic textile after mechanical treatments. *Proc. Est. Acad. Sci.* 64, 118–123.
- Salaun, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., 2010. Development of Phase Change Materials in Clothing Part I: Formulation of Microencapsulated Phase Change. *Text. Res. J.* 80, 195–205.
- Sánchez-Silva, L., Sánchez, P., Rodríguez, J.F., 2011. Effective Method of Microcapsules Production for Smart Fabrics. In: Bernardes, M.A.D.S. (Ed.), *Developments in Heat Transfer*. InTech, Shanghai, pp.

649–666.

- Sánchez, P., Sánchez-Fernandez, M.V., Romero, A., Rodríguez, J.F., Sánchez-Silva, L., 2010. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochim. Acta* 498, 16–21.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005a. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 2005–2010.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005b. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PGM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 910–915.
- Sivakumar, A., Murugan, R., Sundaresan, K., Periyasamy, S., 2013. UV protection and self-cleaning finish for cotton fabric using metal oxide nanoparticles. *Indian J. Fibre Text. Res.* 38, 285–292.
- Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 156, 227–233.
- Tomšič, B., Jovanovski, V., Orel, B., Mihelčič, M., Kovač, J., Francetič, V., Simončič, B., 2015. Bacteriostatic photocatalytic properties of cotton modified with TiO₂ and TiO₂/ aminopropyltriethoxysilane. *Cellulose* 22, 3441–3463.
- Uddin, M.J., Cesano, F., Scarano, D., Bonino, F., Agostini, G., Spoto, G., Bordiga, S., Zecchina, A., 2008. Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 199, 64–72.
- Vuk, A.Š., Ješe, R., Orel, B., Dražić, G., 2005. The effect of surface hydroxyl groups on the adsorption properties of nanocrystalline TiO₂ films. *Int J Photoenergy* 7, 163–168.
- Wang, Y., 2011. The uniform Si-O coating on cotton fibers by an atmospheric pressure plasma treatment. *J. Macromol. Sci.* 50, 1739–1746.
- Wu, D., Long, M., Zhou, J., Cai, W., Zhu, X., Chen, C., Wu, Y., 2009. Surface & Coatings Technology. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach. *Surf. Coat. Technol.* 203, 3728–3733.
- Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., Kiwi, J., 2006. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *J. Mol. Catal. A Chem.* 244, 160–167.

Capítulo IV

Produção, caracterização e aplicação de um compósito de quitosano e zeólita dopada com prata na funcionalização de materiais celulósicos

A informação incluída neste capítulo foi usada nas publicações:

Scacchetti FAP et al. Preparation and characterization of cotton fabrics with antimicrobial properties through the application of chitosan/silver-zeolite film. *Procedia Engineering*, 2017

Scacchetti FAP et al. Proceedings of the 3rd International Conference on Natural Fibers: Advanced Materials for a Greener World (ICNF), Braga, 2017

Scacchetti FAP et al. Characterization of new synthesized composite from ionic gelification of chitosan and tripolyphosphate (TPP) adding zeolites doped with silver (em preparação).

Scacchetti FAP et al. Thermal and antimicrobial evaluation of cotton functionalized with a new composite of chitosan and zeolite doped with silver applied with phase change materials (em preparação).

Resumo

Desenvolveram-se tecidos antimicrobianos de algodão usando zeólitas dopadas com prata (SZ) como produto antimicrobiano. Investigou-se a aplicação das SZ sozinhas e com quitosano. Para isso, começou por se sintetizar um compósito com partículas de quitosano e zeólitas dopadas com prata (CS-SZ) usando um processo de gelificação com trifosfato de sódio (TPP). Por este método, obtiveram-se CS-SZ de diâmetros até 5 μm , enquanto as SZ tinham o tamanho médio de 0,5 a 3,3 μm . Estas CS-SZ foram depois aplicadas aos materiais têxteis por processos de *pad-dry-cure* convencional. Foram também aplicadas em condições semelhantes as SZ e as SZ com filme de quitosano, no sentido de avaliar a melhor estratégia de funcionalização do algodão com as zeólitas. Os materiais resultantes, assim como as CS-SZ sintetizadas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier, difração de raios X, microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDS), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termografia de infravermelho e ângulo de contacto. Avaliou-se também o comportamento electrocinético do quitosano, das SZ e do respectivo compósito em diferentes condições de pH. A atividade antimicrobiana dos tecidos foi avaliada de acordo com o método de contagem de células viáveis, tendo também sido avaliadas as concentrações mínimas inibitórias (CMI) e as concentrações mínimas letais (CML) para cada caso. Os resultados sugerem que a aplicação de CS-SZ deve ser recomendada para produzir têxteis com propriedades antibacterianas, apresentando atividade contra *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* e *T. rubrum*. Além disso o acabamento pode ser conjugado com a aplicação de mPCM.

Palavras-chave: têxteis antimicrobianos; quitosano; zeólita com prata; trifosfato de sódio.

4.1 Introdução

Antimicrobianos baseados na liberação de prata são usados com muita eficiência contra bactérias, vírus e fungos, numa ampla variedade de aplicações onde se incluem as têxteis (Saengkiettiyut et al., 2008; Uddin, 2014). Mas, tem vindo a crescer na comunidade científica a preocupação com a implicação do uso excessivo de prata, tanto em termos ambientais como humanos, traduzido nomeadamente em doenças de pele ou em problemas sistémicos como doenças do fígado e dos intestinos (Fajardo et al., 2013; Lansdown, 2006; Panyala et al., 2008). Nesse sentido, também tem sido dada importância redobrada às estratégias de encapsulação da prata, que permitem otimizar os seus níveis de liberação, garantido atividade e diminuindo a possibilidade de efeitos adversos. Usam-se para o efeito matrizes cerâmicas inertes e zeólitas para imobilizar iões de prata ou polímeros termoplásticos como o polietileno, o polipropileno ou a poliamida que retêm sais de prata ou o próprio metal (Egger et al., 2009; El-Ola, 2008; Jiraroj et al., 2014; Morais et al., 2016).

As zeólitas, são alumino-silicatos cristalinos que apresentam propriedades de adsorção e capacidade de troca iónica, para além de uma estrutura com canais e cavidades com tamanho molecular, que as torna muito interessantes para interagirem com uma ampla variedade de compostos (Park and Jiang, 2010; Tekin et al., 2015; Williams and Gagan, 2002). Estas nanopartículas podem, por sua vez, ser incorporadas em matrizes poliméricas, muitas vezes usando estratégias de adição simples que permitem obter polímeros antimicrobianos facilmente utilizáveis em aplicações industriais. Essa tem sido mesmo uma estratégia eficiente para estender o seu âmbito de aplicação (Barbosa et al., 2016; Davis, 2014; Palza, 2015; Yassue-Cordeiro et al., 2015).

De entre os polímeros naturais, o quitosano tem atraído muita atenção devido à sua combinação única de propriedades. Sendo biodegradável e biocompatível, as suas propriedades antimicrobianas têm sido exploradas para uma variedade de aplicações nas mais diversas áreas. Mais recentemente, a sua capacidade de complexar iões metálicos tem sido aproveitada para melhorar a sua bioatividade (Chen et al., 2005; Du et al., 2009; Mao et al., 2001; Yassue-Cordeiro et al., 2015; Yi et al., 2003).

O presente trabalho descreve uma nova abordagem de síntese de partículas de quitosano com zeólitas dopadas com prata. Apresenta-se, ainda, o estudo de multifuncionalização do algodão usando a aplicação destas partículas com mPCM.

4.2 Materiais

4.2.1 Substrato têxtil, químicos e auxiliares

Usaram-se tecidos planos, 100% algodão, 585 g/m², 46 fios/cm de urdume e 17 fios/cm de trama, branqueados, fornecidos pela Têxtil Belém (Brasil). O quitosano (Chitoclear® 42030) com viscosidade de 800 cps foi comprado à Primex (Islândia). O Trifosfato (TPP) e demais reagentes usados em grau analítico foram comprados à Sigma-Aldrich (Portugal). As zeólitas 4A dopadas com ≈ 0,3% (p/p) em prata, foram oferecidas (Departamento de Física da Escola de Engenharia da Universidade do Minho). As microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM) foram fornecidas pela Devan (Portugal).

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação do compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata

Dissolveu-se 0,5% (p/v) de quitosano em 100 mL de água destilada com 1% de ácido acético. Manteve-se a solução sob agitação a 900 rpm durante 4 horas à temperatura de 50°C e o pH foi ajustado para 4,5. Prepararam-se duas soluções de zeólitas dopadas com prata, S2 com uma concentração de 2,5 g/L e S4 com uma concentração de 5 g/L, respectivamente. Depois, adicionou-se a solução zeólitas à de quitosano previamente preparada e agitou-se 10 minutos a 1000 rpm.

Preparou-se uma solução de TPP com uma concentração de 1 g/L e agitou-se durante 30 minutos em ultrassom. Gotejou-se esta solução (10 mL/min) em cada uma das soluções de quitosano e de zeólitas e a preparação resultante foi mantida sob agitação a 1100 rpm.

4.3.2 Funcionalização dos tecidos

Funcionalizaram-se as amostras de algodão usando três condições de processo diferentes: aplicação de SZ (2,5% p/p) com mPCM (300g/L) (Vukušić et al., 2011); aplicação de SZ (2,5 g/L) num filme de quitosano (0,2% p/p, 250 g/L) combinando com mPCM (300 g/L) (Ying et al., 2004) e aplicação do compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata (500 g/L) combinando com mPCMs (300 g/L). As soluções foram ajustadas a pH 5,5 e foi usado ácido cítrico como agente de reticulação (80 g/L). Depois do processo de impregnação (4 bar, 6 m/min, *pick-up* 90%), as amostras foram secas a 90°C durante 3 minutos e reticuladas a 140°C durante 2

minutos. Finalmente, foram enxaguadas cuidadosamente com água e secas à temperatura ambiente.

4.4 Caracterização do quitosano, das zeólitas dopadas com prata e dos compósitos preparados

4.4.1 Difração de Raios X (XRD)

O quitosano, as zeólitas dopadas com prata e os compósitos preparados foram analisados por difração de raios X num difratômetro Bruker, Germany, modelo D8 Discover, usando uma fonte de radiação de níquel (3 kW ânodo de níquel). As relativas intensidades foram gravadas dentro do intervalo de 5 a 60° com Cu-K α ($k=1,5406 \text{ \AA}$).

4.4.2 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Prepararam-se pastilhas de quitosano, zeólita e compósito quitosano-zeólita com KBr e analisaram-se por FTIR usando um espectrofotômetro Thermo Nicolet FTIR AVATAR TM 360.

4.4.3 Comportamento eletrocinético do quitosano, zeólitas dopadas com prata e compósito de quitosano-zeólita

Os potenciais zeta das dispersões aquosas de quitosano, zeólita dopada com prata e compósito foram determinados num intervalo de pH entre 2 e 10 usando um Zetasizer NS 2007 from Malvern Instruments (Malvern, UK).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X STEM/SEM/EDS

As amostras foram caracterizadas, no que diz respeito ao tamanho e morfologia, usando um NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM. Oregon, USA), com aceleração de 5 kV e equipado com EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD) de energia dispersiva de Raio X. As medições foram feitas entre 0 e 10 kV.

4.4.5 Determinação da concentração mínima inibitória (CMI) para as soluções de quitosano, zeólitas com prata e compósito de quitosano e zeólita com prata

A concentração mínima inibitória foi determinada de acordo com o descrito nos testes padrão do CLSI para as bactérias, leveduras e fungos, M07-A9, M27-A2 e M38-A2, respectivamente.

4.5 Caracterização das amostras funcionalizadas de algodão

4.5.1 Caracterização superficial e morfológica

As amostras foram caracterizadas quanto à morfologia e distribuição dos compostos na superfície dos tecidos funcionalizados usando um NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM. Oregon, USA), com aceleração de 5 kV e equipado com EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD) de energia dispersiva de Raio X. As medições foram feitas entre 0 e 10 kV. As análises foram realizadas em alta resolução, após revestimento de uma fina camada de paládio ouro.

Foram registados espectros de infravermelho com transformada de Fourier usando reflexão total atenuada (ATR-FTIR) num espectrofotômetro Avatar 360 (Madison, EUA) dos tecidos de algodão funcionalizados com as zeólitas dopadas com prata, com a aplicação de zeólitas em conjunto com o filme de quitosano e dos compósitos de quitosano-zeólitas dopadas de prata. Cada espectro foi digitalizado 60 vezes com uma resolução de 16 cm^{-1} .

As medições de ângulo de contato estático e dinâmico foram realizadas em um instrumento OCA20 Dataphysics (Filderstadt, Alemanha). Cada amostra foi medida dez vezes aleatoriamente.

4.5.2 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de DSC foram realizadas com um instrumento de calorimetria diferencial de varrimento Mettler Toledo DSC-822e (Giessen, Alemanha). Os testes foram realizados em triplicado, escolhendo áreas aleatórias cobertas de cada amostra e os valores médios foram registrados. O peso de cada amostra foi mantido constante ($9,4 \pm 0,1\text{ mg}$). A calibração foi feita com índio sob atmosfera de azoto (80 mL/min). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 0 a 50°C para examinar o efeito de termorregulação dos tecidos contendo mPCMs.

4.5.3 Termografia de infravermelho

As propriedades termorreguladoras dos tecidos foram determinadas usando uma câmera com infravermelhos Testo 876 (Lenzkirch, Alemanha). Este equipamento permite medir imagens térmicas entre 20 e 250°C , com uma precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram cuidadosamente colocadas sobre uma placa pré-aquecida, VWR profissional, a 33°C para simular a temperatura da pele (Iqbal and Sun, 2015). As imagens das amostras foram registradas e tratadas no *software*

IRSoft, comparando-se o tempo necessário ao aquecimento com a amostra padrão sem tratamento.

4.5.4 Avaliação da eficiência antimicrobiana

Para a avaliação da atividade antimicrobiana, foram utilizadas as bactérias *Escherichia coli* ATCC® 25922™ e *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538™, e os fungos *Candida albicans* ATCC® 10231™ e *Trichophyton rubrum* (um isolado clínico de dermatofitose superficial FF9).

As amostras foram esterilizadas previamente em autoclave a 121°C durante 15 min. As amostras (em duplicado) de cada variável de processo de acabamento e combinações testadas foram colocadas em frascos de Erlenmeyer separados (100 mL); 0,5 mL de inóculo foi adicionado a cada frasco, com microrganismos na concentração de $1,41 \times 10^6$ colônias CFU/mL.

O número de células viáveis foi contado manualmente. Fizeram-se contagens para o tempo 0 e 20h de contato. Os resultados foram expressos em unidades médias de formação de colônias CFU/mL, de acordo com a norma AATCC 100:2012 (adaptada). A redução do crescimento microbiano (R) foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$R = \frac{(B-A)}{B} * 100 \quad (2)$$

Onde A indica o número de CFUs que sobreviveram após o tempo de cultivo (20h) e B o número de CFUs no contato inicial com as amostras (0h). Como resultado consideraram-se as médias de valores obtidos para duas amostras de cada variável com contagem de acordo com o método de contagem de placas de agar.

4.5.5 Avaliação da concentração de íons de prata nas amostras funcionalizadas

Quantificou-se a liberação de íons de prata *in vitro* das amostras funcionalizadas. Para isso, as amostras (1g) foram colocadas sob agitação constante, numa solução tampão que imita a transpiração humana de acordo com a norma ISO 105-E04:2013, a $37^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (110 mL, pH 5,5). Após 24h foram removidas alíquotas da solução e quantificada a concentração de Ag^+ por Espectroscopia de Absorção Atômica (FAAS).

4.6 Resultados

4.6.1 Preparação do compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata

A formação e características do compósito de quitosano obtido por reticulação iônica depende da proporção de quitosano e trifosfato de sódio usada na reação. De facto, à medida que se aumenta a quantidade de quitosano, as nanopartículas tendem a ficar significativamente maiores, com uma distribuição mais heterogênea e mais instáveis devido a variações de potencial zeta, podendo mesmo, em alguns casos, apresentar formação de flocos. Assim, vários investigadores descreveram a proporção de 3:1 como a mais vantajosa para ser usada nesta reticulação do polímero (Calvo et al., 1997; Gan et al., 2005; Grenha et al., 2005).

Foi elaborado um planeamento experimental fatorial 2^2 , onde dois parâmetros foram testados em dois níveis, conforme a Tabela 12, ajustando principalmente a quantidade de zeólitas e de quitosano no processo. As dispersões foram preparadas e avaliadas, em termos morfológicos, por STEM. Deu-se particular atenção à quantidade de partículas formada, distribuição média de tamanhos e adesão das zeólitas na estrutura do compósito. Os melhores resultados foram obtidos nas condições do ensaio 2.

Tabela 12. Matriz do planeamento fatorial 2^3 para a produção de nanopartículas

<i>Ensaio</i>	<i>CS:TPP</i>	<i>Zeólitas</i>
1	5:1	2,5 g/L
2	3:1	2,5 g/L
3	5:1	5,0 g/L
4	3:1	5,0 g/L

A figura 30 apresenta as imagens de quitosano com zeólita dopada com prata obtidas por STEM, onde se observa a morfologia e diâmetro das partículas. O diâmetro das zeólitas distribui-se heterogeneamente entre valores de 580 nm e 3,3 μ m. Nota-se a adesão das nanopartículas de quitosano, por interação com o TPP com as zeólitas dopadas, dando origem à formação do compósito com um diâmetro (irregular) até 5 μ m. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por outros investigadores (Calvo et al., 1997; Gan et al., 2005; Grenha et al., 2005), onde proporções de CS:TPP superiores a 3:1 se traduziam em instabilidade na formação das nanopartículas de quitosano e dificuldade de medição do seu tamanho. Verificou-se ainda que o

aumento da concentração de zeólitas para 5 g/L fez com que houvesse um excedente de zeólita depositado no fundo do recipiente de reação, sem que houvesse maior incorporação no polímero, não apresentando, por isso, vantagem evidente neste processo de síntese.

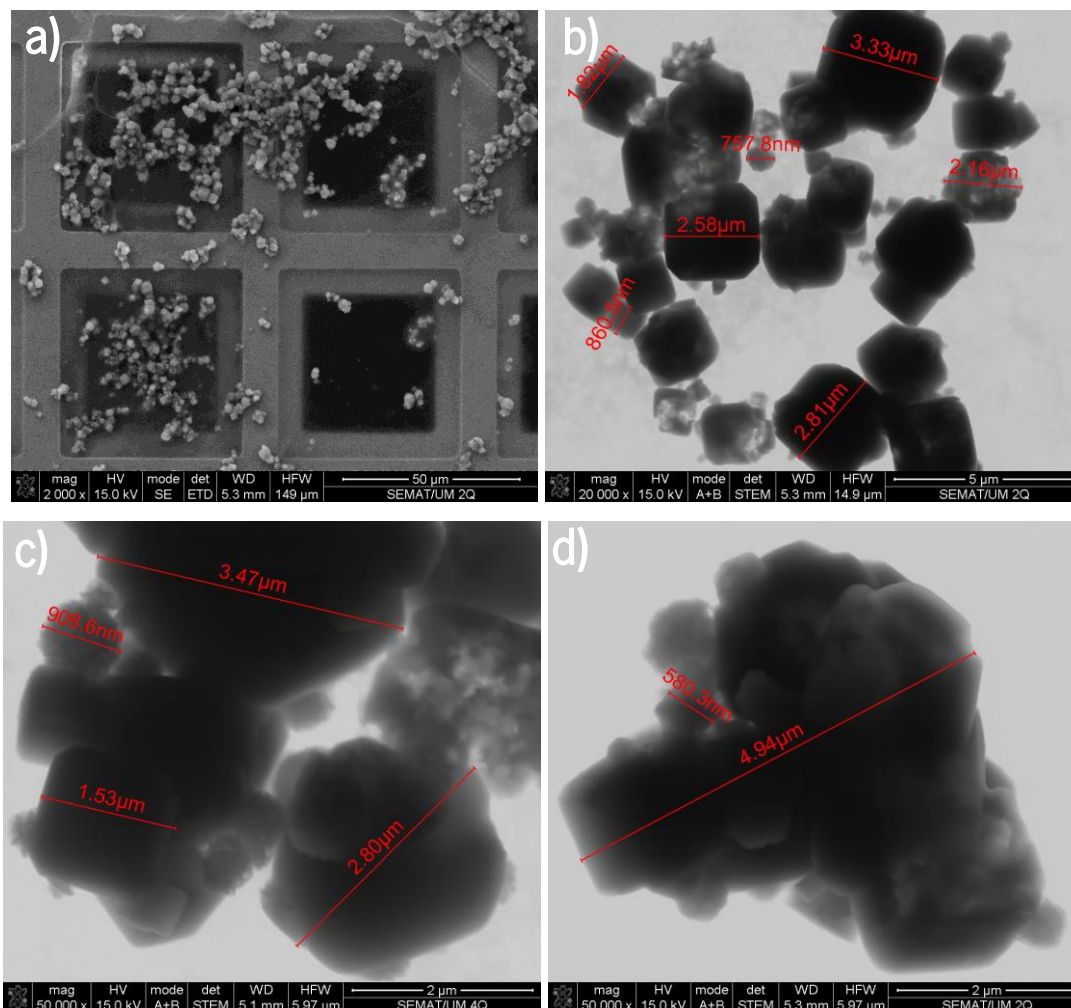


Figura 30. Micrografias STEM do compósito de quitosano obtido no exnsaio 2 com várias ampliações: a) ampliação 2.000x, b) 20.000x, c) 50.000x e d) 50.000x.

4.6.2 Difração de raios X (XRD)

A Figura 31 mostra o espectro de XRD das zeólitas dopadas com prata. O espectro apresenta um perfil de difração onde se identificam os picos característicos da estrutura da zeólita, mostrando que mesmo depois de dopadas com prata, as zeólitas mantêm a configuração cristalina (Zhang et al., 2009). Notam-se, tanto na zeólita sem prata como na zeólita dopada com prata, pequenas alterações de intensidade nos picos a 2θ em $38,35^\circ$ e $44,45^\circ$ atribuídos aos planos cristalográficos (Figura 31b) e que estão de acordo com os resultados referidos por Shameli et al.

(2011) para zeólitas dopadas com 0,5% de prata. Naturalmente a intensidade destes picos tende a aumentar de acordo com a quantidade de prata presente na zeólita.

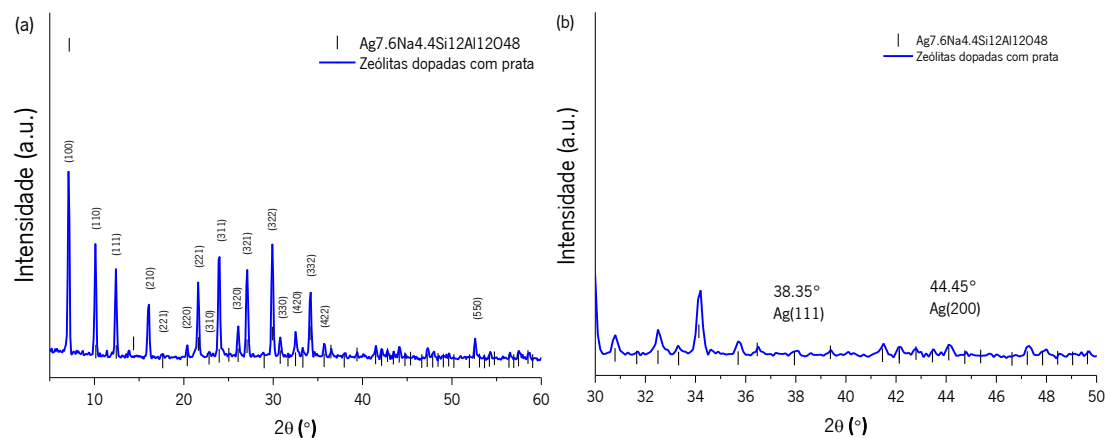


Figura 31. Difração de raio-X para as zeólitas dopadas com prata a) Espectro de resolução normal e b) Espectro ampliado.

Na Figura 32 apresenta-se o difratograma do quitosano com dois picos característicos a $2\theta = 10^\circ$ e 20° , devido a presença dos grupos -OH e -NH₂ (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Y. Zhang et al., 2005). Os espectros dos compósitos (S2 e S4) mostram uma mudança dos picos de quitosano normais para um pico largo a cerca de 25° , que sugerem uma forte interação química entre o quitosano e as demais moléculas que formaram o composto (Ramya et al., 2012). Esses resultados correspondem a um estado mais amorfo do polímero em que a cristalinidade diminuiu em consequência da reticulação ocorrida com o TPP, com uma grande extensão de ligações H entre CS-CS, CS-TPP e TPP-TPP no segmento de cadeia (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Martins et al., 2012).

A cristalinidade do quitosano é um parâmetro chave na acessibilidade aos locais internos para iões de água e de metal. A diminuição da cristalinidade deve-se também à presença de zeólitas, que interferem no empacotamento ordenado das cadeias de quitosano, seja por impedimento estérico ou pela formação de ligações de hidrogénio entre os grupos OH da superfície da zeólita com os grupos NH₂ e OH do quitosano (Yassue-Cordeiro et al., 2015).

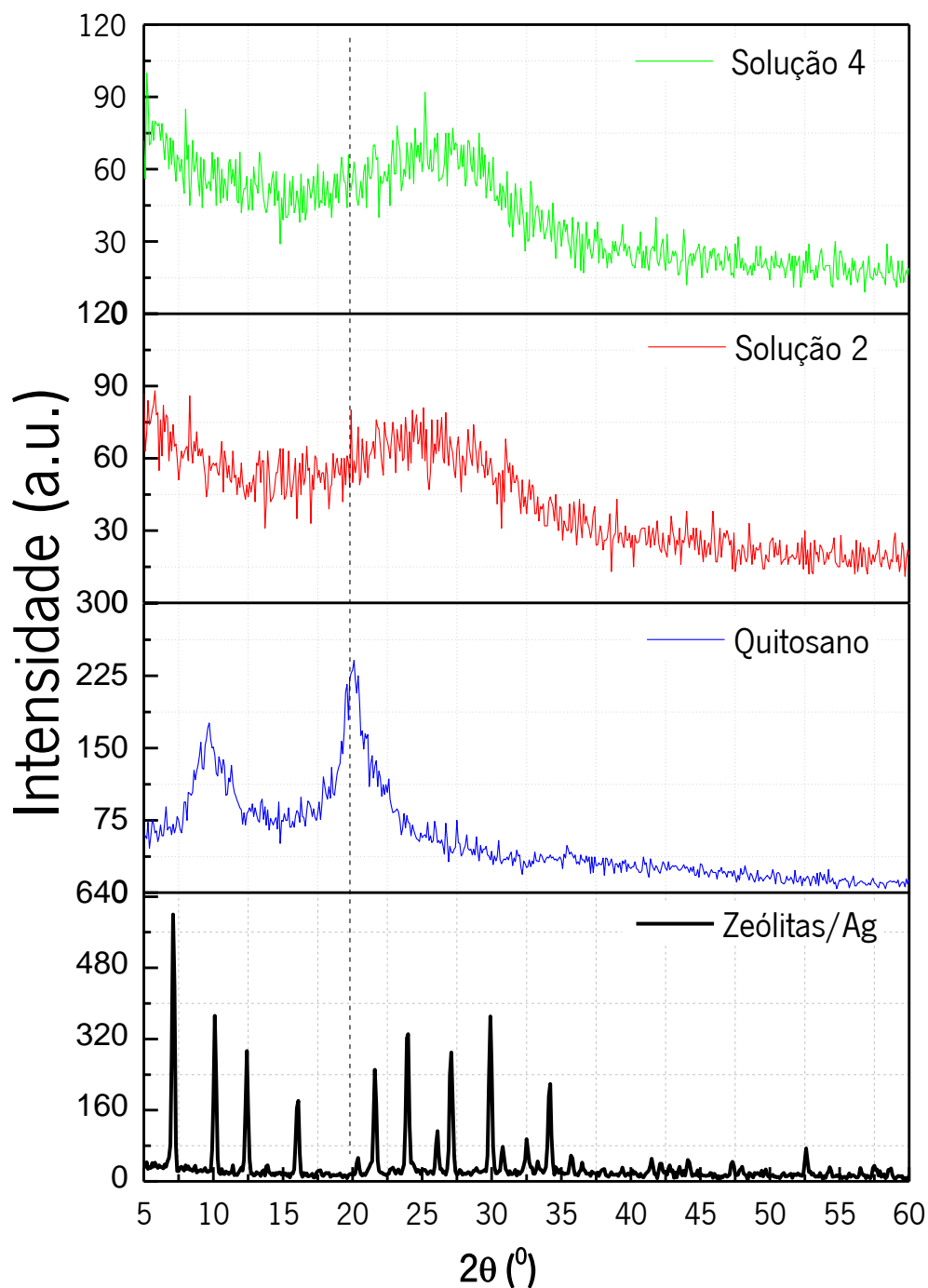


Figura 32. Difração de raio-X para as soluções preparadas.

4.6.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

O estudo com FTIR foi realizado para caracterizar a estrutura química de amostras de quitosano puro e também das amostras de zeólitas dopados com prata e dos compósitos S2 e S4 em diferentes condições de pH. A espectroscopia de infravermelho fornece informações sobre deformações e as vibrações moleculares presentes no material. As transformadas de Fourier da

espectroscopia infravermelha permitem fazer uma relação entre sinal, ruído e precisão espectral de alta frequência. O quitosano pode exibir bandas nas regiões de comprimentos de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , como mostrado na Tabela 13. Enquanto que o tripolifosfato de sódio (TPP) tem as bandas características de estiramento do P-O a 1218 cm^{-1} e estiramento simétrico e assimétrico dos grupos PO_2 a 1156 cm^{-1} . Uma vibração simétrica e assimétrica dos grupos PO_3 a 1094 cm^{-1} e alongamento assimétrico relativos a ligação P-O-P a 892 cm^{-1} (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Mi et al., 1999).

Tabela 13. Grupos químicos e respectivas bandas activas na região infravermelha do quitosano.

Bandas cm^{-1}	Grupos químicos
3570-3200-3450	νOH ligado νNH_2
2955-2845-2922	$\nu\text{C-H}$ assimétrico
2878	$\nu\text{C-H}$ assimétrico
1900-1500-1658	Amida I $\nu\text{C=O}$
1650-1550 1658-1630	$\delta\text{H-N}$ (I)
1570-1515-1560	$\delta\text{H-N}$ (II)
1465-1423	δOH and CH_2 flexão angular
1340-1250-1379	$\delta\text{C-N}$ Terciário
1321	$\nu\text{C-N}$ Primário
1260	$\nu\text{C-N}$ Secundário
1154 and 896	νCOC glucose- β -1-4
1160-1154	Hidrogénio ligado
1300-1000	$\nu\text{C-O}$ cíclico
897	$\nu\text{C-O}$ cíclico
1640-1690	$\nu\text{C=NO}$ fraco (base Schiff)

Conforme a Figura 33, o espectro das zeólitas dopadas com prata mostra uma banda de estiramento a 3450 cm^{-1} correspondente aos grupos -OH e a 1645 cm^{-1} correspondente à flexão dos H-O-H. As bandas a 453-993 cm^{-1} correspondem à vibração dos Si-O, com uma banda forte a 993 cm^{-1} . A pequena banda a 667 cm^{-1} corresponde à deformação de Al-O, enquanto 550-464 cm^{-1}

¹ a vibração de flexão de Si-O-Si (Wemegah et al., 2013). De acordo com Ferreira (2012) a introdução da prata nas zeólitas não altera o espectro, apresentando as mesmas bandas intensas características das zeólitas. As bandas correspondentes às vibrações da rede são observadas na região espectral entre 1300-1450 cm^{-1} , sugerindo que os íons Ag^+ entraram na rede ocupando locais de troca iônica, ou existiam como outros compostos de prata (Ferreira et al., 2012; Y. Zhang et al., 2005).

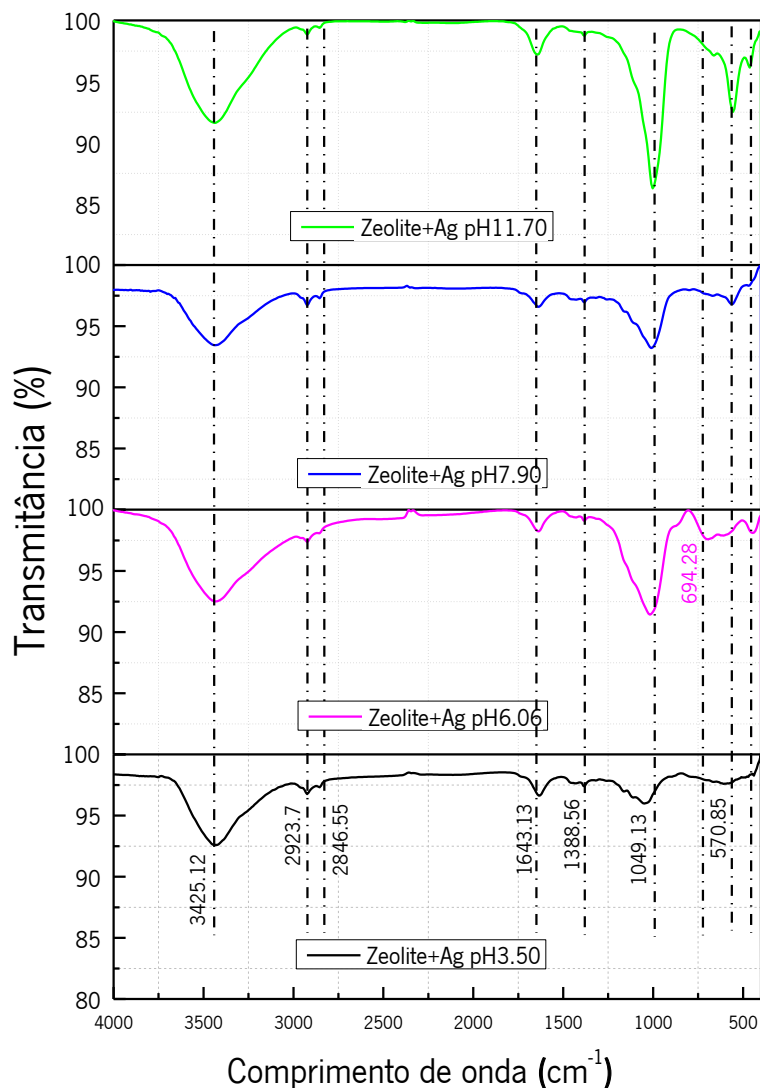


Figura 33. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para as Zeólitas.

A formação do compósito pode ser indicada pelo aparecimento de picos relativos aos grupos fosfato nos espectros dos compostos das soluções S2 (Figura 34) e S4 (Figura 35). A banda a 1250 cm^{-1} de fraca intensidade pode ser atribuída à vibração de estiramento de PO, enquanto que a banda 892 cm^{-1} correspondente a um alongamento assimétrico de P-O-P (Martins et al., 2012;

Mi et al., 1999). Ambas são perceptíveis nos espectros das soluções S2 e S4, sobretudo no caso da S2 a pH 9,5 e na S4 a pH 7,96.

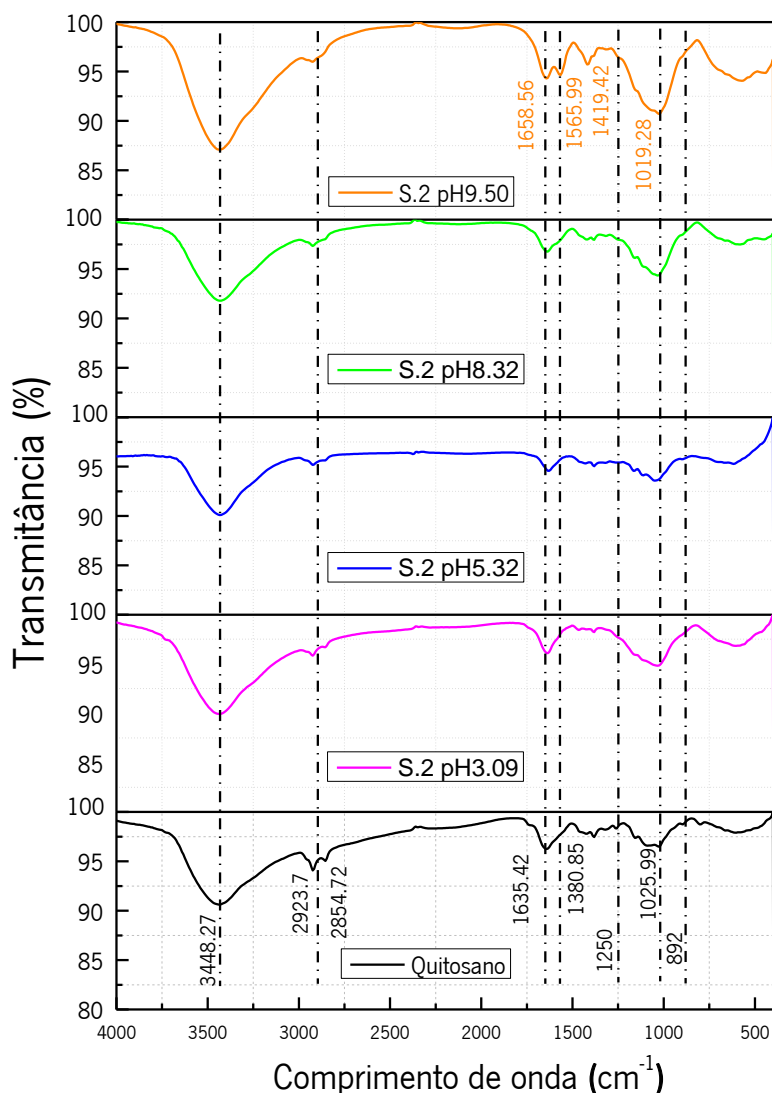


Figura 34. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para quitosano e solução S2.

É importante notar a ausência do pico de deformação do N-H dos grupos aminas a 1635 cm^{-1} , que pode indicar a ocorrência da ligação entre os íons fosfato e amônio. Para as soluções de quitosano e de TPP o grupo está ausente, entretanto há o aparecimento de novas bandas por volta de 1658 e 1565 cm^{-1} , atribuídas a NH_3^+ , principalmente no espectro da solução S2 a pH 9,5. Por outro lado, a reticulação iônica entre P-O^- e NH_3^+ pode notar-se em diferenças espectrais subtis (Bhumkar and Pokharkar, 2006; Martins et al., 2012).

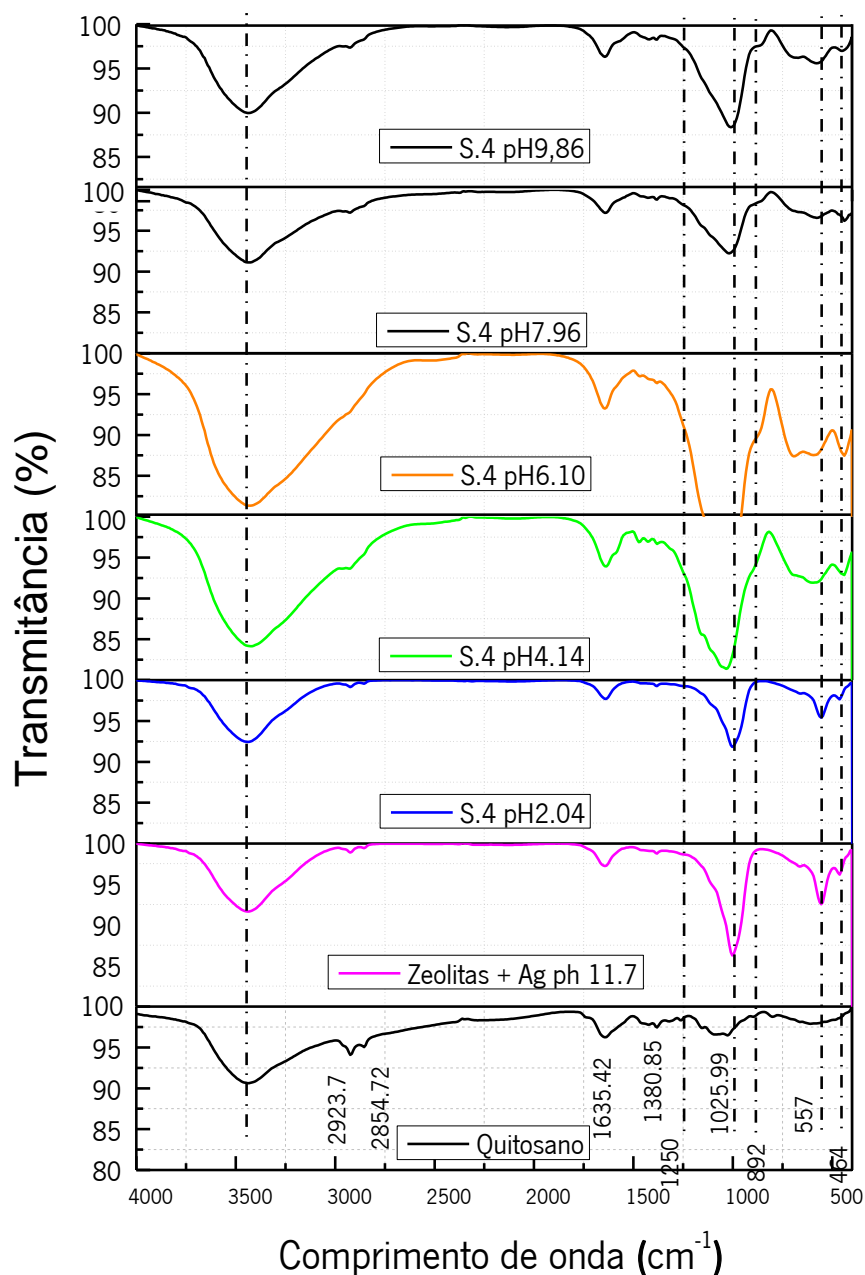


Figura 35. Espectros FTIR a diferentes valores de pH para quitosano, zeólitas dopadas com prata e solução S4.

Analisando os espectros das soluções dos compostos S2 e S4 nota-se que os picos relacionados com as zeólitas, assinalados a 557 e 464cm⁻¹ e relacionadas a vibração de flexão de SiO₄⁴⁻ estão presentes nas duas soluções, embora com maior intensidade em S4 (Wemegah et al., 2013; Zhang et al., 2009).

4.6.4 Comportamento eletrocinético do quitosano e das zeólitas dopadas com prata

O potencial zeta (ξ) é um parâmetro crucial na caracterização da estabilidade de colóides ou nanopartículas em suspensão. É uma medida da carga negativa em torno da camada difusa associada à partícula coloidal como consequência da ionização de diferentes grupos funcionais. Geralmente, as dispersões de partículas com potencial zeta mais negativo que -30 mV e mais positivo que +30 mV são consideradas estáveis devido à repulsão eletrostática (Hanim et al., 2016). Efetuou-se a caracterização do quitosano, das zeólitas dopadas com prata e das soluções dos compósitos medindo o potencial zeta, no sentido de perceber as possíveis interações químicas que ocorrem na interface dos materiais.

A Figura 36 mostra o potencial zeta das soluções para diferentes valores de pH. Os resultados obtidos indicaram uma diminuição da carga superficial do quitosano com o aumento do pH, variando de +25 mV a pH 2 para aproximadamente 0 mV próximo de pH 9 e -3 mV a pH 10. O mesmo é dizer que acompanham a tendência de protonação do quitosano em função do pH. Para um pH de valor abaixo de 6,3 o quitosano apresenta carga positiva devido a protonação dos grupos amina (Peña et al., 2013).

Para a solução com zeólita dopada com prata, a carga superficial é próxima de 0 a pH 2, atingindo o valor máximo a pH 4 (+28mV). A solução apresenta o ponto isoelétrico a pH 6 e mantém carga superficial negativa a partir desse pH. Y. S. Wang et. al. (2013) apresentaram um comportamento semelhante para o pontencial zeta de zeólitas dopadas com prata, notando dois 2 pontos isoelétricos (pH 4 e 8,5) sendo que a dopagem com prata deslocava ligeiramente o segundo ponto isoelétrico.

Para as soluções S2 e S4 é possível observar que o perfil do gráfico acompanha o comportamento do quitosano, com ponto isoelétrico próximo de pH 9. É possível afirmar que, em meio ácido, as zeólitas com prata ou os compostos de quitosano com zeólitas com prata possuem carga superficial positiva. Entretanto, a pH neutro e alcalino, as zeólitas como parte do compósito sofrem influência do quitosano presente e o perfil muda de negativo para uma superfície de carga neutra, o que sugere que os grupos protonados do quitosano alteram a superfície destes compostos (Hanim et al., 2016).

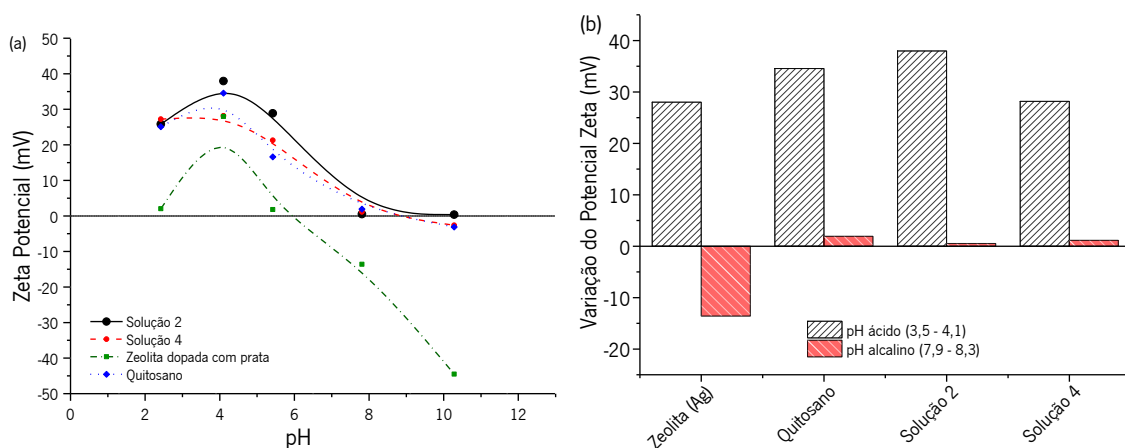


Figura 36. a) Potencial zeta das amostras e b) Inversão das cargas das amostras de acordo com o pH.

4.6.5 Análise morfológica da superfície (SEM)

A incorporação das zeólitas nos compósitos de quitosano também foi confirmada pelos resultados de EDS (Figura 37), uma vez que se detectou a presença de silício e de alumínio, os principais compostos das zeólitas (Ferreira et al., 2012; Wemegah et al., 2013). Além disso, a presença de fósforo e sódio confirmam a presença do TPP nas soluções S2 e S4, em consequência da reticulação ocorrida entre o TPP e o quitosano, com uma grande extensão de ligações H entre CS-CS, CS-TPP e TPP-TPP no segmento de cadeia (Martins et al., 2012).

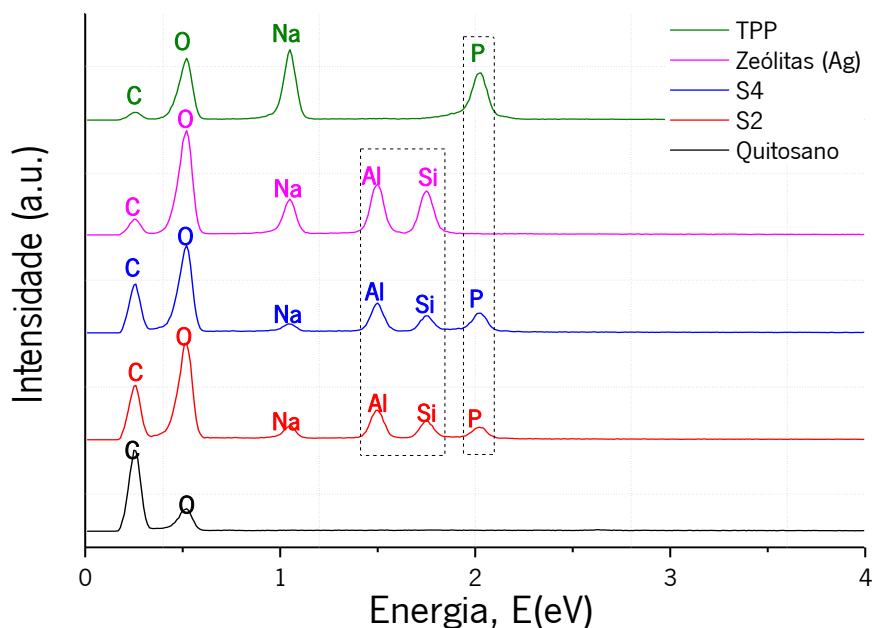


Figura 37. Espectros EDS dos compósitos.

As partículas de CS-TPP são formadas pela reticulação iônica resultante da interação dos grupos amino do quitosano e grupos PO do TPP. As micrografias obtidas por SEM (Figura 38), apresentaram micropartículas CS-TPP com formas irregulares, não esféricas e com superfície ligeiramente rugosa. Os resultados demonstram que a formação das partículas está relacionada com o grau de ionização do TPP, que varia de acordo com o pH da solução. Além disso, a morfologia e as características da superfície das partículas dependem da massa molecular do quitosano. Os resultados vão de encontro aos descritos por outros autores, onde se incluem Ko et al. (2002) e Gan et al. (2005).

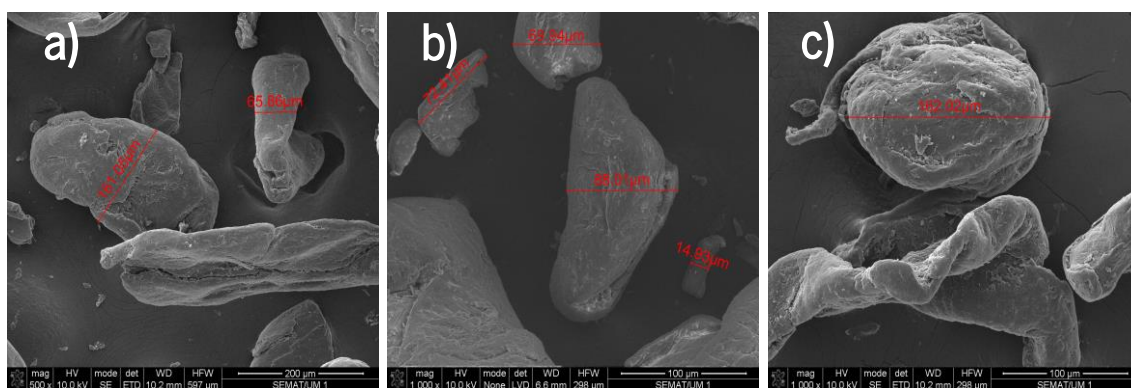


Figura 38. Micrografias SEM de micropartículas CS-TPP ampliadas a) 500x, b) e c) 1000x.

As imagens das dispersões de zeólitas (Figura 39) apresentam aglomerados de partículas de dimensões entre 0,5 a 3,3 μm , com a morfologia típica das zeólitas 4A. Apresentam partículas regulares que indicam a manutenção da estrutura cristalina mesmo após o processo de troca iônica. A distribuição de tamanho das zeólitas do tipo LTA está relacionada com a cinética de nucleação, no qual a alcalinidade da solução de preparação afecta o processo de cristalização e consequentemente o tamanho e distribuição dos cristais de zeólitas. No entanto, não altera sua forma característica (Antonic et al., 1997; Zhu et al., 1998).

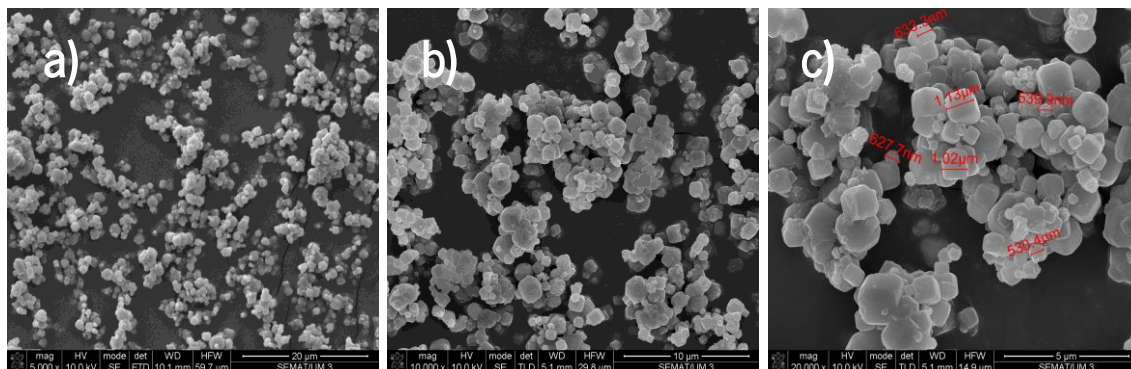


Figura 39. Micrografias SEM de zeólitas com prata com diferente ampliação: a) 5000x, b) 10.000x e c) 20.000x.

As micrografias do compósito de quitosano com zeólitas (Figura 40) apresentam estruturas com dimensões até 5 μm , onde as zeólitas agregadas são envolvidas pelo polímero. Comparando os compósitos de zeólitas é possível notar que não há diferenças morfológicas significativas, mas observa-se como o filme de quitosano se distribui e envolve de forma irregular as zeólitas, formando agregados com diâmetro elevado, até porque as zeólitas já possuem grande diâmetro. Constata-se ainda a sedimentação de zeólitas, principalmente para a S4 (Yassue-Cordeiro et al., 2015).

Os espectros de EDS confirmam a interação do quitosano com as zeólitas nos compósitos, principalmente pela presença dos elementos presentes nas zeólitas, o Al e Si e do elemento P. A formação de nanopartículas de quitosano que acabam por agregar e envolver de maneira heterogênea as zeólitas dopadas de prata é perceptível nas Figuras 40c e 40f.

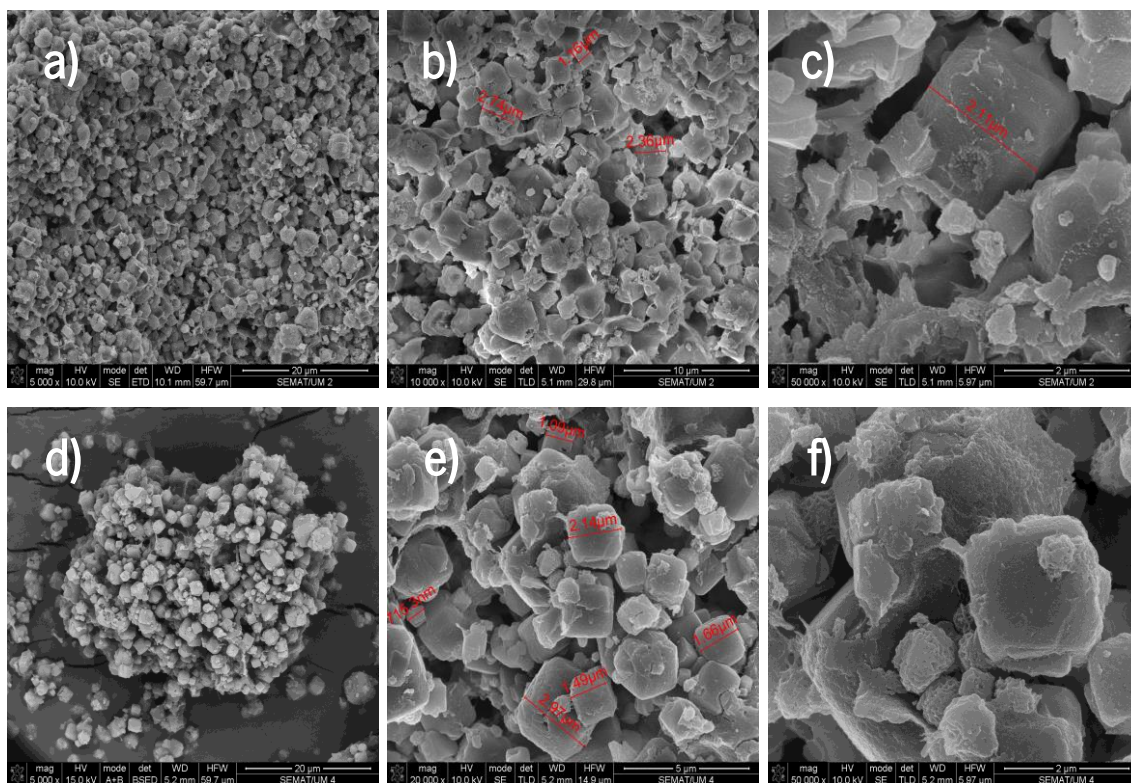


Figura 40. Micrografias SEM de CS-SZ referentes ao ensaio 2 com ampliação de: a) 5000x, b) 10.000x c) 50.000x; e de CS-SZ referentes ao ensaio 4 com ampliação de: d) 5000x, e) 20.000x e f) 50.000x.

4.6.6 Análise da concentração mínima inibitória (CMI) e concentração mínima letal (CML) para as soluções de quitosano, zeólitas dopadas com prata e compósito de quitosano-zeólita

A tabela 14 apresenta os resultados em termos de concentração mínima inibitória e concentração mínima letal das soluções testadas para as bactérias *E. coli*, *S. aureus* e o fungo *C. Albicans*. As soluções de zeólitas foram preparadas com uma concentração inicial de 2,5 mg/mL. Para essa concentração, a solução não apresentou atividade antimicrobiana contra nenhum microrganismo ensaiado. Sabe-se que a atividade antimicrobiana das zeólitas dopadas com prata depende de vários parâmetros, alguns deles relativos à forma como foram sintetizadas, tais como a temperatura, tempo de processo, concentração e tipo de soluções prata, além da quantidade e tipo de zeólitas utilizadas. Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados por Saengmee-anupharb et al. (2013) que testaram zeólitas dopadas com 0,3% de prata. Estes investigadores apenas obtiveram atividade contra *S. aureus* e *C. albicans* a partir de 10 mg/mL.

Tabela 14. CMI e CML das soluções testadas para os diferentes microrganismos.

Soluções		microrganismos		
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
Zeólitas (Ag) ^a	CMI	> 1250 µg/mL	> 1250 µg/mL	> 1250 µg/mL
	CML	> 1250 µg/mL	> 1250 µg/mL	> 1250 µg/mL
Quitosano ^b	CMI	125 µg/mL	62,5 µg/mL	> 1000 µg/mL
	CML	125 µg/mL	≥ 62,5 µg/mL *	> 1000 µg/mL
S2 ^c	CMI	637 µg/mL	318 µg/mL	637 µg/mL
	CML	2550 µg/mL	318 µg/mL	> 2550 µg/mL
S4 ^d	CMI	950 µg/mL	950 µg/mL	950 µg/mL
	CML	3800 µg/mL	3800 µg/mL	> 3800 µg/mL

Concentrações originais da solução: a - 2.5 mg/ml de zeólitas (Ag); b - 2.0 mg/mL de quitosano; c – dispersão de compósito com \cong 50 % (p/p) em zeólitas (Ag); d – dispersão de compósito com \cong 65 % (p/p) em zeólitas (Ag)

* 90% de redução.

Matsumura et. al. (2003) por seu lado obtiveram atividade para *E. coli* a partir de 100 mg/mL com zeólitas com 2,5% de prata. Além disso, também observaram um aumento de atividade com o aumento da temperatura e do pH (6,5 a 8,5). Bingshe et al.(2007) obtiveram atividade contra *E. coli* a partir de 68,2 µg/mL e Ferreira et. al (2012) a partir de 3000 µg/mL para *E. coli* e 1000 µg/mL para *C. albicans* e *S. cerevisiae*. Demirci et al. (2014) estudaram zeólitas de diferente tipo, tendo obtido para zeólitas tipo X CMI de 64 µg/mL para *E. coli*, CMI de 32 µg/mL para *S. aureus* e CMI de 512 µg/mL para *C.albicans*. Para zeólitas tipo A as CMI foram inferiores, respectivamente 32 µg/mL para *E. coli*, 32 µg/mL para *S. aureus* e 256 µg/mL para *C. albicans*. Mas, Egger et al. (2009) obtiveram atividade mais intensa quando testaram zeólitas tipo A dopadas com 38% de prata, com CMI de 3,9 µg/mL para *E. coli*, 15,6 µg/mL para *S. aureus* e 62,5 µg/mL para *C. albicans*.

A solução de quitosano foi preparada com uma concentração inicial de 2 mg/mL e avaliada a respectiva atividade antimicrobiana. Apresentou atividade bactericida contra *E. coli*, numa concentração de 125 µg/mL e ação bacteristática contra *S. aureus*, com uma redução de mais de 90% de microrganismos com uma concentração de 62,5 µg/ml.

Rabea et al. (2003) referiram que concentrações de quitosano de 20 µg/ml tinham atividade contra estas bactérias e Je & Kim (2006) assumiram 625 µg/ml como a concentração de polímero necessária. Raafat et al. (2008) testaram a atividade do quitosano e obtiveram ação bacteristática para diversas estirpes de *S. aureus*, em que a CMI foi ligeiramente superior quando comparada com a CMI. Shanmugam et. al. (2016) apresentaram CMI para *S. aureus* e *E. coli* de 80 µg/ml, embora para outros microrganismos tenham visto que variavam entre 50 a 100 µg/ml. Esta diversidade de valores encontrados tem que ser analisada levando em consideração diversos aspectos que influenciam diretamente a bioatividade do polímero, tais como peso molecular, pH, concentração, viscosidade e grau de desacetilação da aplicação (Chung et al., 2004; Shanmugam et al., 2016; Usman et al., 2013; Zhang et al., 2003).

Não se detectou atividade contra *C. albicans*, mesmo para a maior concentração testada, de 1 mg/ml. Mas, Peña et al. (2013) demonstraram que a inibição do crescimento de *C. albicans* depende muito do meio de cultura usado. Quando cultivadas em meios com a presença de glucose, como SDA (o usado neste trabalho) e YPD, não apresentavam efeito fungicida mas apenas uma inibição de crescimento. Por outro lado, na maioria das referências analisadas, o quitosano

só apresenta atividade antifúngica contra *C. albicans* em concentrações superiores 1 mg/ml (Palmeira-de-Oliveira et al., 2011; Peña et al., 2013; Rabea et al., 2003).

Para o compósito CS-SZ (S2) com $\cong 50\%$ (p/p) em zeólitas (Ag), as dispersões preparadas apresentaram atividade bactericida para *S. aureus* com uma concentração de 318 $\mu\text{g/mL}$. Para *E. Coli* e *C. albicans* apresentaram atividade bacteristática e fungistática com 637 $\mu\text{g/mL}$. Para o compósito CS-SZ (S4) com $\cong 65\%$ (p/p) em zeólitas (Ag), as soluções preparadas apresentaram atividade bacteristática para *E. Coli* e *S. aureus* e atividade fungistática contra *C. albicans* com 950 $\mu\text{g/mL}$. Comparando a atividade apresentada pelos compósitos com a das zeólitas com prata, nota-se que estes apresentaram maior atividade antimicrobiana.

Entretanto, os compósitos CS-SZ apresentaram ação fungistática em concentrações menores que as soluções de quitosano ou as dispersões de zeólitas, mostrando também um espectro de atividade mais amplo uma vez que apresentou atividade antimicrobiana para todos os microrganismos testados.

De acordo com estudos de Qi et. al. (2004) e de Du et. al. (2009) esperava-se que as nanopartículas de quitosano tivessem maior atividade antimicrobiana que o polímero devido ao caráter especial destas estruturas, principalmente no que diz respeito à maior densidade de carga superficial. Entretanto, a maior área de superfície das nanopartículas pode também aumentar a afinidade, melhorando a adsorção na superfície das células dos microrganismos.

As nanopartículas formadas por gelificação iônica entre o quitosano e TPP apresentam dimensões entre 200 a 1000 nm (Calvo et al., 1997; Gan et al., 2005), entretanto no presente estudo notou-se que a adição das zeólitas aumentava significativamente o tamanho dos compósitos criados, o que poderá explicar parcialmente as diferenças de CMI e CML observadas quando comparadas com o quitosano.

Resumindo os resultados antimicrobianos, as soluções de zeólitas com prata, para a concentração testada, não apresentaram nenhuma atividade, enquanto que a solução de quitosano apresentou atividade contra as bactérias mas não apresentou atividade contra o fungo testado. As soluções S2 e S4 de compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata inibiram todos os microrganismos testados.

4.6.7 Caracterização química, superficial e morfológica

As imagens da superfície das amostras (Figura 41) mostram uma deposição de zeólitas 4A com a morfologia cúbica típica e dimensões entre 0,5 a 3,3 μm . Conforme abordado anteriormente, não sofreram alterações relacionadas com a aplicação (Antonic et al., 1997; Zhu et al., 1998). Quando aplicadas nas amostras de algodão, notou-se uma distribuição heterogênea e muito pouco intensa na superfície do tecido. No entanto, quando aplicadas com mPCM, formaram-se agregados relativamente dispersos, mas com maior incidência na superfície. Além disso, os resultados de EDS (Figura 44a) confirmaram a presença de SZ com a detecção de Al e Si, elementos comuns nas zeólitas. O Si também é um elemento comum na composição do iniciador de reação utilizado nos mPCM. por isso é detetado conjuntamente com o Mg e o Cl no EDS respectivo.

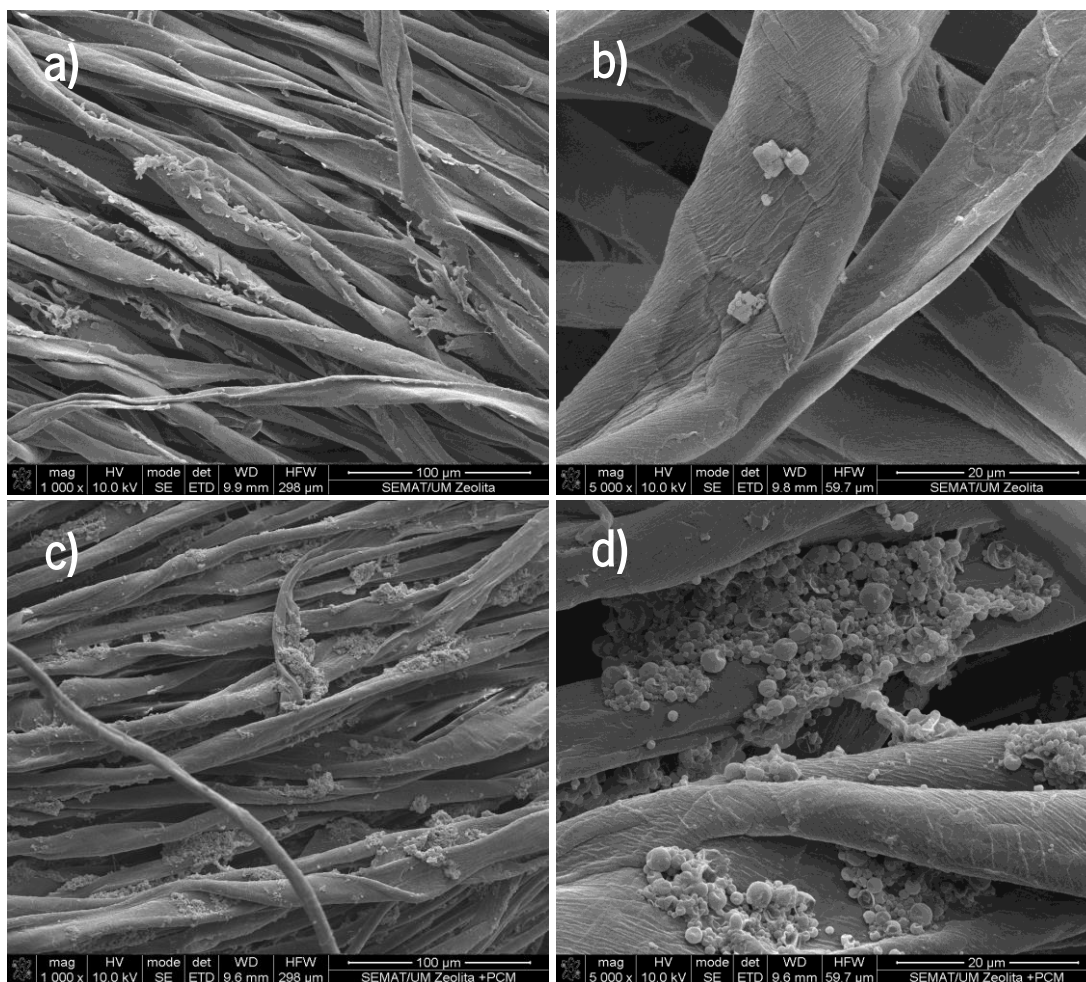


Figura 41. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.

A morfologia superficial das amostras revestidas com o filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata e a combinação do tratamento com mPCM observa-se na Figura 42. Nota-se uma distribuição mais uniforme quando comparada com a amostra com a aplicação de zeólitas, mas ainda descontínua na superfície da fibra. Contudo, Barbosa et. al. (2016), tinham já referido que o filme de quitosano com zeólitas forma duas fases e perde a microestrutura lisa e homogeneidade à medida que são adicionadas as zeólitas.

O revestimento resultante da esterificação do quitosano com zeólitas adere na superfície e no espaçamento por entre as fibras de algodão. A distribuição e adesão do filme com zeólitas com diâmetros entre 3 e 5 μm foi descrito por Wang et al. (2013) e por Yassue-Cordeiro et. al. (2015). Para as aplicações em conjunto com mPCM notou-se uma maior acumulação de aglomerados, tanto na superfície da fibra como nos interstícios, facto também confirmado pelas análises de EDS (Figura 44b).

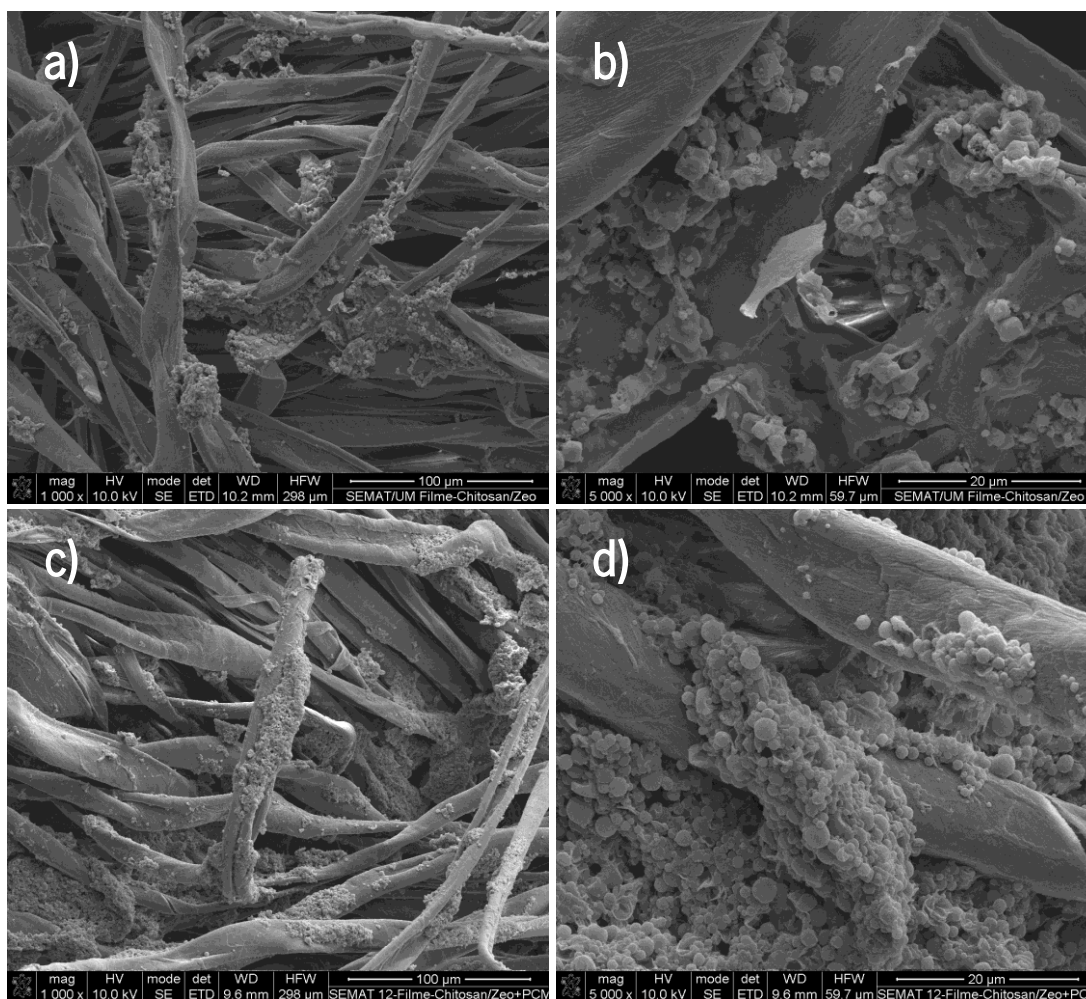


Figura 42. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.

A Figura 43 apresenta a superfície das amostras tratadas com o compósito CS-SZ e a combinação com mPCM. Nesta funcionalização não se visualiza um recobrimento nem grande aglomeração como o verificado com o filme, todavia há uma melhor distribuição das estruturas quando comparado a aplicação das zeólitas sozinhas. O compósito CS-SZ distribui-se na superfície e por entre as fibras de forma mais homogênea que o filme. Este comportamento também foi confirmado pela análise EDS (Figura 44c).

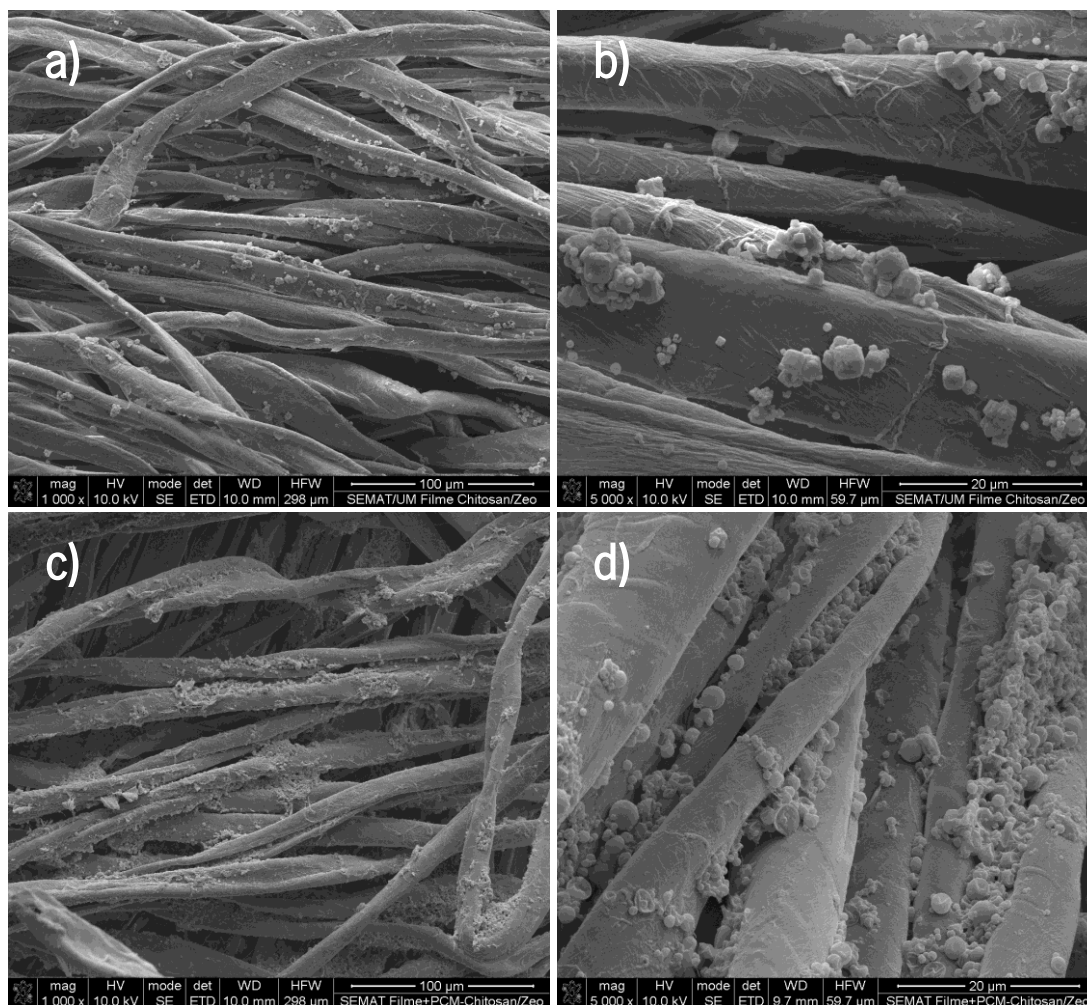


Figura 43. Micrografias SEM: tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ a) 1000x e b) 5000x; tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ e mPCM c) 1000x e d) 5000x.

Por EDS (Figura 44) confirmou-se a presença de zeólitas pela detecção de elementos comuns Na, Al e Si, além de Si também presente no iniciador de reação utilizado nos mPCM. Os picos de Mg e Cl detectados estão relacionados ao cloreto de magnésio utilizado como catalizador na reação de esterificação.

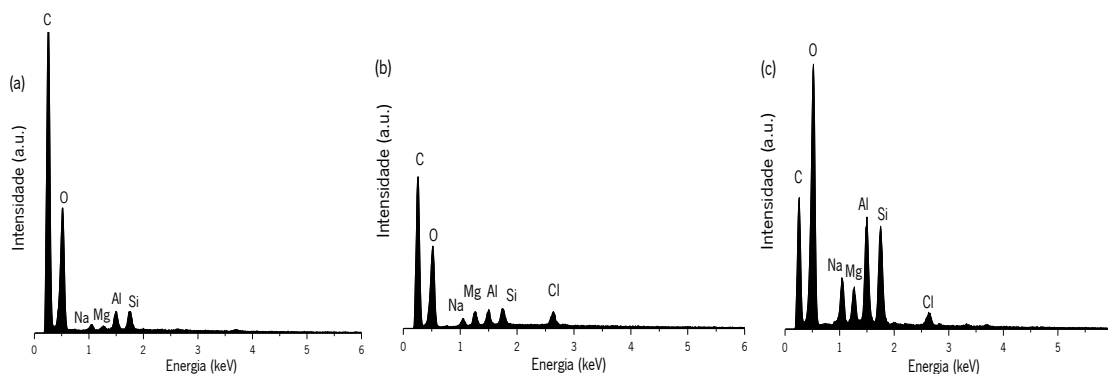


Figura 44. Difratoograma de raios-X referente às amostras: a) tecido de algodão tratado com SZ e mPCM, b) tecido de algodão tratado com filme de quitosano e SZ e mPCM, c) tecido de algodão tratado com o compósito CS-SZ e mPCM.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de IR. A Figura 45a e 45b apresenta os espectros para as amostras tratadas com as zeólitas dopadas com prata e mPCM. Os espectros de infravermelho do algodão mostram uma banda larga a $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ correspondente à vibração de estiramento dos -OH da celulose e o alongamento assimétrico dos C-H é observado a 2900 cm^{-1} e $1450\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. A absorção complexa na gama de $1250\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ está associada ao alongamento dos grupos C-O-C da celulose.

A retenção das zeólitas nos tecidos pelas diferentes aplicações implicou reações de esterificação. De acordo com Morris et. al. (1995), há diferentes métodos para avaliar o grau de esterificação entre os ácidos carboxílicos e a celulose, comparando a intensidade de certos picos após tratamentos em meio ácido e básico. Pode-se também comparar a intensidade do pico carbonilo (1730 cm^{-1}) e a razão entre o pico carbonilo com o pico de flexão de CH (1373 cm^{-1}) ou com o pico de CH (1313 cm^{-1}) normalizados. Pode ainda normalizar-se o pico do carbonilo com a intensidade relativa ao íão carboxilato (1585 cm^{-1}).

No caso da esterificação da fibra de algodão com o ácido cítrico detecta-se um pico a 1640 cm^{-1} (alongamento C=O). Vukušić et al. (2011) e Grgac et. al. (2011) demonstraram que o pico ocorria nestas condições, mas com um leve desvio.

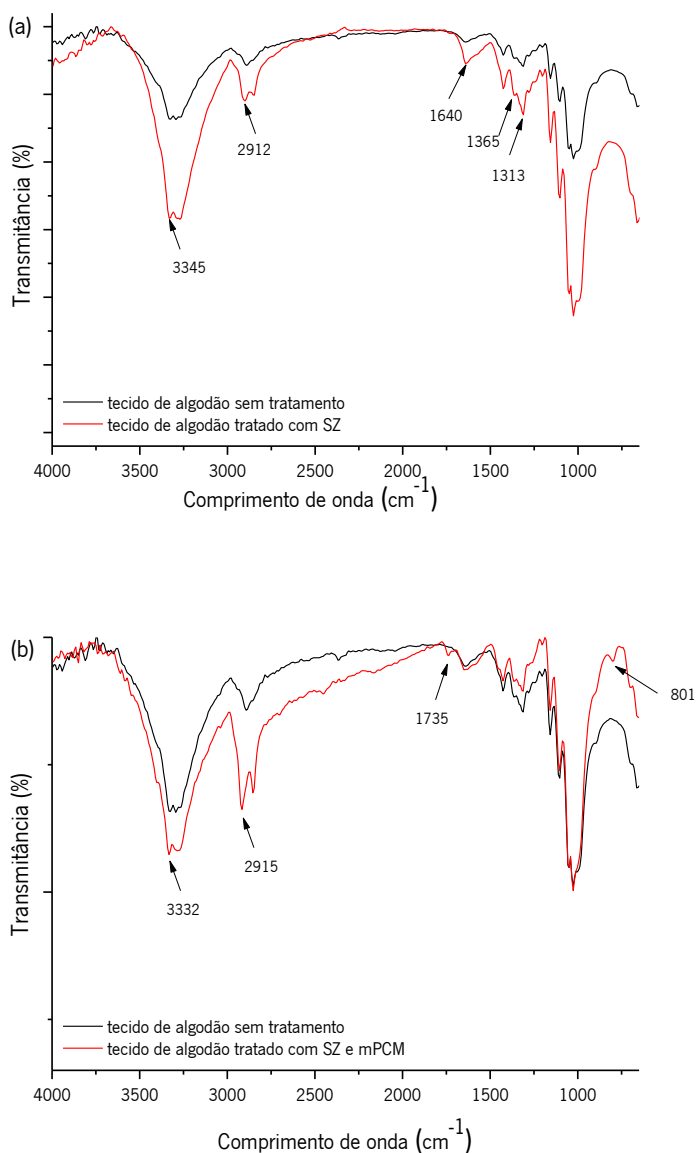


Figura 45. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com SZ e mPCM.

As amostras tratadas com o filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata (filme CS-SZ) são apresentadas na Figura 46. O pico entre 1645-1550 cm^{-1} confirma a reticulação do filme CS-SZ com sucesso no algodão. Este novo pico a 1645 cm^{-1} (alongamento C=O) e a extensão em 1550 cm^{-1} (vibração de flexão NH) indicam a reação química entre os grupos amina do quitosano e grupos carboxílicos do ácido cítrico (Yang et al., 2014).

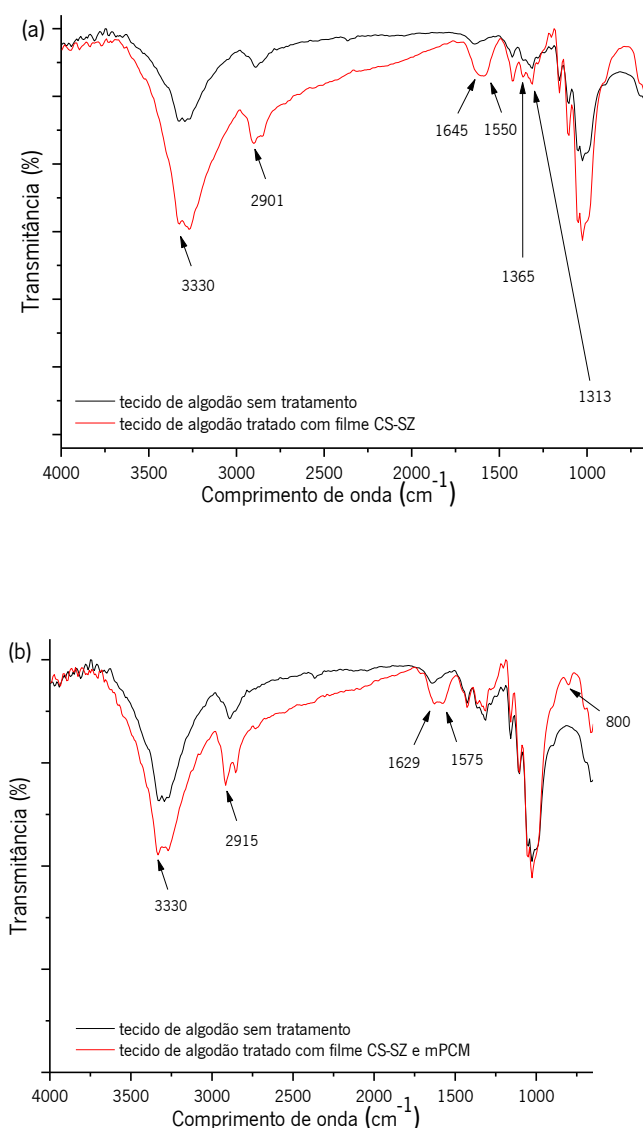


Figura 46. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com filme CS-SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com filme CS-SZ e mPCM.

As amostras tratadas com o compósito CS-SZ e a combinação com mPCM são apresentadas na Figura 47. Também nestas condições, a fixação do compósito na fibra implicou uma reação de esterificação detectável no pico assinalado entre 1638-1572 cm⁻¹. O pico a 1638 cm⁻¹ corresponde ao alongamento dos grupos C=O e a banda a 1572 cm⁻¹ à vibração de flexão dos grupos NH (Yang et al., 2014).

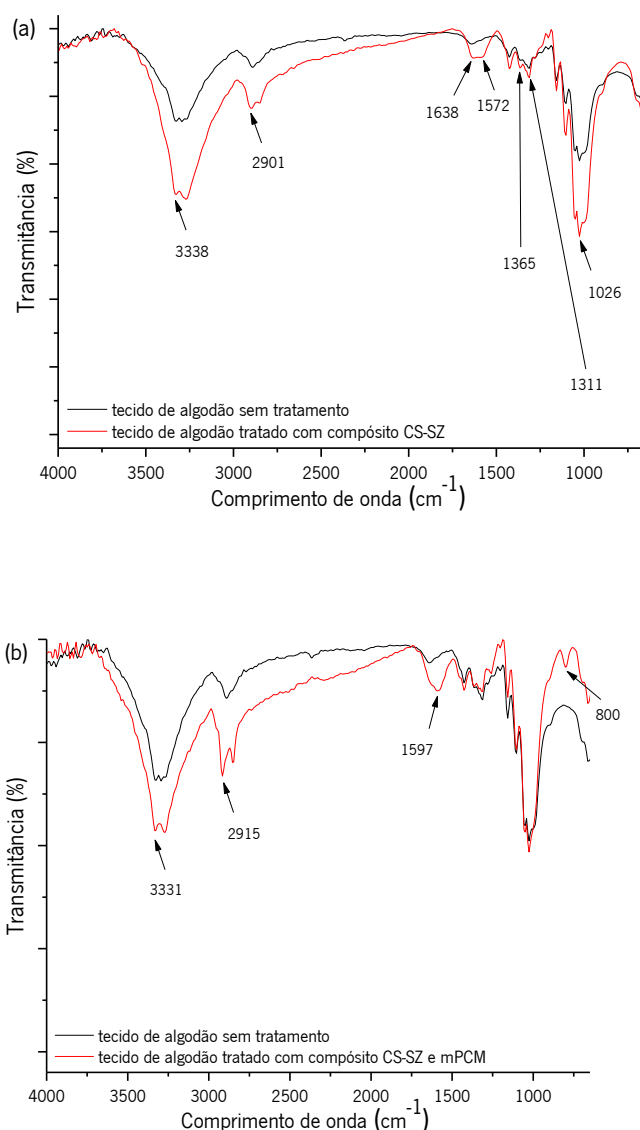


Figura 47. Espectros FTIR de: a) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com o compósito CS-SZ e b) tecidos de algodão sem tratamento e tratado com o compósito CS-SZ e mPCM.

Os tecidos de algodão tratados com as zeólitas dopadas com prata em conjunto com mPCM pelos diferentes processos (Figuras 45b, 46b e 47b) apresentam como característica comum um aumento da intensidade da banda de absorção correspondente às vibrações de alongamento dos grupos CH desde 2915 cm^{-1} a 2845 cm^{-1} devida à reação resultante da adição do radical $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHR}$ presente nas microcápsulas com os grupos O-H em celulose (Gomes and Lima, 2012).

Por outro lado, uma absorção a 1256 cm^{-1} , ainda que pouco intensa, é perceptível principalmente na aplicação dos compósitos CS-SZ com mPCM e é atribuída às vibrações simétricas de

deformação dos CH_3 dos grupos Si-CH_3 . Há ainda a considerar um pequeno pico em 800 cm^{-1} relacionado com a quebra de ligação dos grupos Si-O-Si e a formação da ligação Si-O-celulose (Wang, 2011), indicando a ligação covalente das mPCM com a fibra de algodão.

A fim de avaliar o efeito do acabamento na hidrofiliidade das amostras modificadas foram medidos os ângulos de contato estático e dinâmico. Para as amostras controle, tratadas com SZ, com filme de quitosano com SZ e com compósito CS-SZ, o ângulo de contato estático foi 0° e as gotas de água foram imediatamente absorvidas. Contudo, as amostras tratadas com mPCM, apresentaram um ângulo de contacto médio de $135,6^\circ$, $121,4^\circ$ e $131,6^\circ$, para a conjugação com SZ, filme de quitosano e SZ e compósito CS-SZ respectivamente. Mas, o tempo médio para a absorção da gota de água foi de 0,95s, 0,48s e 0,62s, sugerindo que a superfície continua hidrofílica.

4.6.8 Propriedades de termorregulação dos tecidos funcionalizados

A obtenção de têxteis à base de algodão e outras fibras com propriedades termorreguladoras por aplicação de mPCM tem sido descrita por vários investigadores (Demirbağ and Aksoy, 2016; Iqbal and Sun, 2015; Karthikeyan et al., 2015; Sánchez-Silva et al., 2011; Sánchez et al., 2010; Shin et al., 2005a, 2005b). Neles, a capacidade térmica é frequentemente avaliada por DSC, através da análise da área dos picos, que é directamente proporcional à variação de entalpia da mudança de estado das microcapsulas de PCM.

O comportamento térmico das amostras preparadas foi analisado por DSC. A quantidade de mPCM na superfície dos tecidos influenciou os resultados de entalpia obtidos, embora esses resultados também possam ser influenciados por outras características, tais como tipo de fibra e estrutura dos tecidos (Sánchez-Silva et al., 2011; Sánchez et al., 2010). Uma vez que o tecido testado foi sempre o mesmo e as amostras controle apresentaram uma entalpia de 0 J/g no intervalo de temperatura 0 a 50°C , pode atribuir-se ao acabamento com mPCM as variações de entalpia observadas para as amostras tratadas. A análise gravimétrica das amostras, permitiu verificar que houve um incremento de $2,80 \pm 0,29\%$ (p/p), para as tratadas com zeólitas e de $7,64 \pm 0,72\%$ (p/p) para as com zeólitas e mPCM. Estas apresentaram uma entalpia de $6,26 \pm 0,16\text{ J/g}$. As amostras tratadas com filme de quitosano com SZ apresentaram um aumento de peso de $8,62 \pm 0,39\%$ (p/p) e as tratadas com filme de quitosano com SZ e mPCM um aumento de peso de $12,90 \pm 1,43\%$ (p/p). Neste caso a entalpia observada foi de $4,4 \pm 0,46\text{ J/g}$. Amostras

com o compósito CS-SZ apresentaram $4,59 \pm 1,01\%$ (p/p) de aumento de peso e o compósito CS-SZ e mPCM $11,67 \pm 1,06\%$ (p/p) e uma entalpia de $3,6 \pm 0,36$ J/g.

As propriedades termorreguladoras dos tecidos (Figura 48) foram também avaliadas usando uma câmera com infravermelhos Testo 876 (Lenzkirch, Alemanha). Este equipamento permite medir imagens térmicas entre 20 e 250°C, com uma precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$.

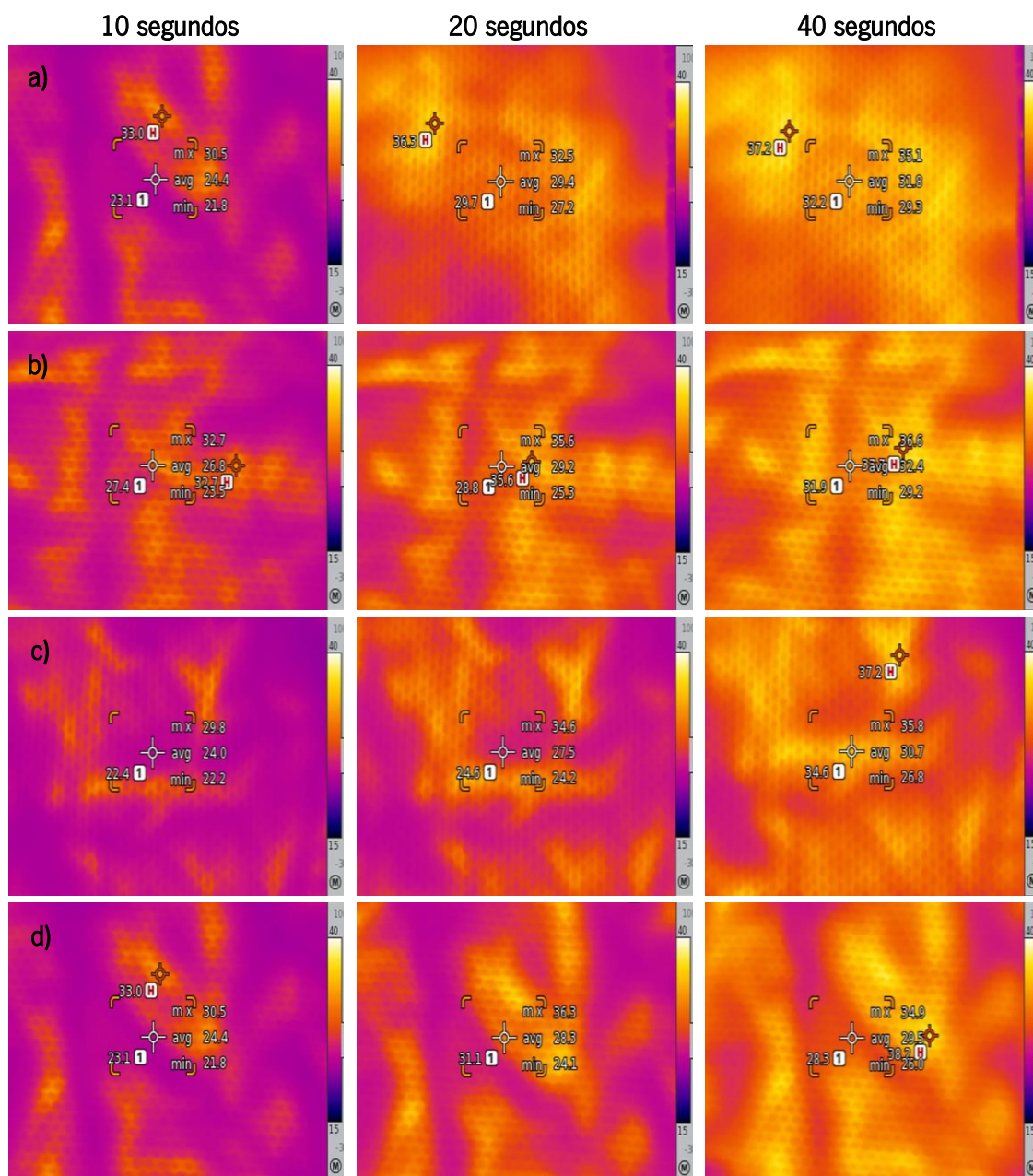
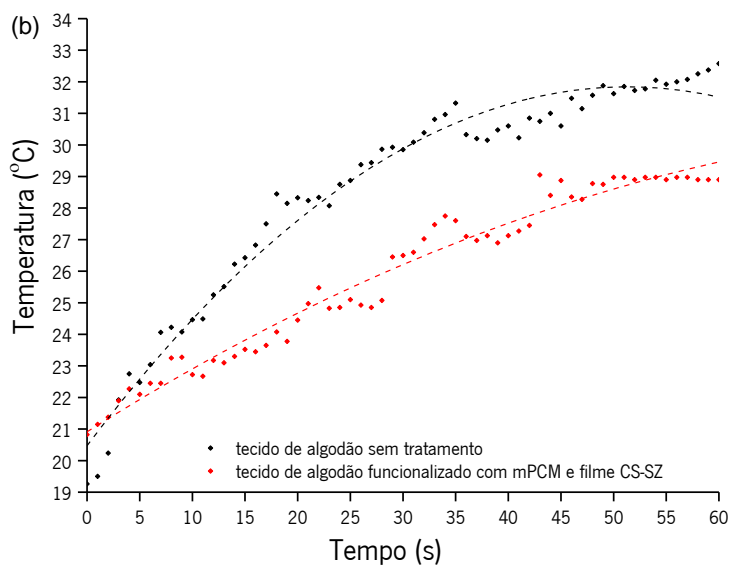
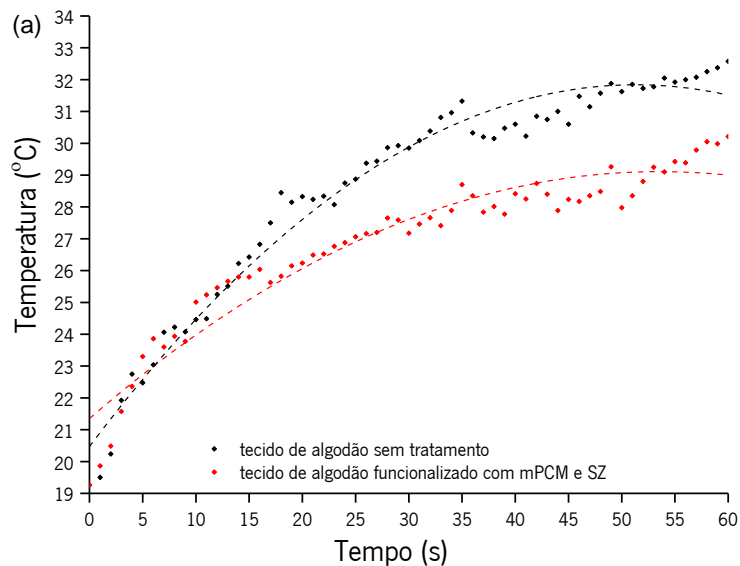


Figura 48. Termogramas para as amostras a) controle, b) tratadas com mPCM e zeólitas, c) tratadas com mPCM e filme de quitosano com zeólitas, d) tratadas com mPCM e compósito CS-SZ.

As amostras foram cuidadosamente colocadas sobre uma placa pré-aquecida, VWR profissional, a 33°C para simular a temperatura da pele (Iqbal and Sun, 2015). As imagens das amostras foram registadas e tratadas no software IIRSoft e os resultados comparados nas curvas de aquecimento das Figuras 49.



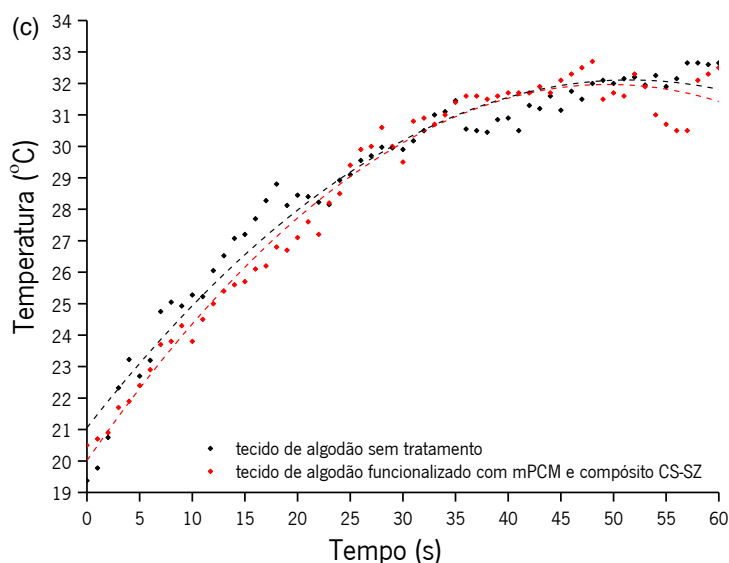


Figura 49. Termogramas IR para as amostras de tecido de algodão não tratado e funcionalizadas com a) mPCM com zeólitas, b) mPCM com filme de quitosano com zeólitas e c) mPCM com compósito CS-SZ quanto aquecidas a 33°C.

As Figuras 48 e 49 ilustram a distribuição de calor na amostra ou longo do tempo em que vão absorvendo o calor da placa e a consequente mudança de temperatura. O efeito de termorregulação conferida pela aplicação de mPCM foi mais intenso no caso das amostras de mPCM e filme de quitosano com zeólitas (Figuras 49b).

4.6.9 Avaliação da eficiência antimicrobiana

A Tabela 15 apresenta a redução de microrganismos observada para os tecidos submetidos aos diferentes tratamentos. Os tecidos tratados com zeólitas dopadas com prata e os tecidos tratados com filme de quitosano e zeólitas apresentaram atividade antimicrobiana seletiva semelhante, apresentando atividade contra *S. aureus* e *T. rubrum*, mas não contra *E. coli* e *C. albicans*.

O comportamento antimicrobiano seletivo observado nas amostras de tecido com zeólitas dopadas com prata pode ser atribuído também à quantidade disponível de íons, que se libertaram do material e que é menor que a concentração mínima inibitória para os microrganismos testados. No caso, 100 mg/mL para *E. coli* e 10 mg/mL para *C. albicans*, de acordo com os resultados obtidos por Saengmee-anupharb et al. (2013) e Matsumura et al. (2003). Por outro lado, a atividade contra *S. aureus* foi demonstrada e está de acordo com o referido por Can et al. (2013) acerca da aplicação de 5g/L de zeólitas dopadas com prata. Se as zeólitas apresentarem maior concentração de prata, como no caso do trabalho descrito por Egger et al. (2009) em que tinham

38% de prata, a CMI diminui drasticamente, como antes referido, para 3,9 µg/mL para *E. coli*, 15,6 µg/mL para *S. aureus* e 62,5 µg/mL para *C. albicans*.

Tabela 15. Redução de microrganismos observada para as amostras tratadas e amostar controle.

Amostras	Redução de microrganismos (%)			
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>T. rubrum</i>
Controle	a	a	a	a
Tecido tratado com zeólitas dopadas com prata	a	96 ± 2.5	a	91.1 ± 5
Tecido tratado com filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata	a	99 ± 0.7	a	83.3 ± 2.2
Tecido tratado com compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata	100	100	66.7 ± 11.8	67.3 ± 4.7
Tecido tratado com zeólitas dopadas com prata e mPCM	100	100	98.3 ± 1.8	100
Tecido tratado com filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata e mPCM	100	99.9 ± 0.1	100	100
Tecido tratado com compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata e mPCM	100	100	100	100

a: crescimento de microrganismos.

Sabe-se que o quitosano tem atividade antimicrobiana devido à presença de grupos quaternários de amônio, positivamente carregados, que podem ligar-se à superfície das células bacterianas carregadas negativamente e perturbar as funções normais da membrana (Du et al., 2009; Yi et al., 2003). Contudo, a atividade antimicrobiana de filmes de quitosano varia consideravelmente, dependendo de vários factores que incluem a composição química, o peso molecular médio do polímero, a viscosidade, o grau de desacetilação do quitosano, para além de condições ambientais tais como pH (Chung et al., 2004; Je and Kim, 2006; Usman et al., 2013; Zhang et al., 2003).

Penã et. al. (2013) verificaram que *C. albicans* e outras leveduras parecem ter um mecanismo de recuperação ou de resistência ao quitosano mesmo depois de terem sofrido danos profundos. Observaram que, após longa exposição (mais de 16h) com uma elevada concentração de quitosano, as células das leveduras recuperavam e voltaram a crescer. Por sua vez, Rhim et al. (2006) relataram que os filmes à base de quitosano com nano partículas de prata e SZ (2,1 - 2,8% p/p em prata) exibiam atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas, *S. aureus* e *L. monocytogenes* e Gram-negativas, *S. typhimurium* e *E. coli*.

No presente trabalho, a concentração de zeólitas no filme é de 2 a 10 vezes menor e a quantidade de prata nas zeólitas é pelo menos 20 vezes menor que a usada por Rhim et al. (2006). Esta diferença poderá justificar o facto das amostras acabadas com o filme de quitosano com zeólitas não ter apresentado atividade antimicrobiana semelhante à descrita. Para além disso, não deve ser esquecido que o mecanismo de ação antimicrobiano do quitosano e seus derivados não é simples nem totalmente compreendido, mas um processo intrincado e difícil de explicar (Je and Kim, 2006; Zille et al., 2014).

Os tecidos tratados com os compósitos de quitosano e zeólitas dopadas com prata CS-SZ apresentaram atividade contra todos os microrganismos testados. A eficiência antimicrobiana foi maior contra bactérias que contra o fungo. Estes resultados vão de encontro aos apresentados por Chen et al. (2005) que demonstraram que os complexos formados entre quitosano e iões metálicos têm maior atividade antibacteriana que antifúngica. Conclusão semelhante foi assumida por Egger et. al. (2009) e por Demirci et. al. (2014) acerca da atividade de zeólitas dopadas com prata. Outros estudos, como os de Qi et. al. (2004) e Du et al. (2009), confirmaram que a atividade antimicrobiana de nanopartículas de quitosano produzidas por gelificação e carregadas com iões metálicos têm melhor desempenho (Menores valores de CMI e CML) que as nanopartículas ou os filmes de quitosano contra *E. coli*, *S. choleraesuis* e *S. aureus*.

A ação antimicrobiana das zeólitas dopadas com prata depende diretamente da libertação dos iões. Matsumura et al. (2003) propõe que a ação se dá por 2 processos sucessivos: o contacto dos microrganismos com as zeólitas e a absorção dos iões com a inibição de várias funções celulares, assim como a geração de espécies reativas de oxigénio, produzidas na sequência da inibição de uma ou mais enzimas respiratórias e que atacam a própria célula. Desta forma a medição da concentração de iões de prata é um importante parâmetro para melhor entendimento da ação destes acabamentos. A Tabela 16 apresenta os resultados de concentração de iões prata libertados das amostras e medidos por espectroscopia de absorção atómica.

Os resultados obtidos apresentam concentrações de libertação de prata concordantes com as descritas na literatura para acabamentos semelhantes.

Tabela 16. Concentração de Ag⁺ libertado das amostras tratadas.

Amostras	Concentração de iões de prata (ppb) / g de tecido
Tecido tratado com zeólitas dopadas com prata	60,6 ± 6,8
Tecido tratado com zeólitas dopadas com prata e mPCM	53,4 ± 1,8
Tecido tratado com filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata	82,4 ± 1,7
Tecido tratado com filme de quitosano e zeólitas dopadas com prata e mPCM	79,4 ± 2,4
Tecido tratado com compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata	73,4 ± 1,6
Tecido tratado com compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata e mPCM	66,6 ± 2,0

Benn et. al. (2010) avaliaram a libertação de iões de prata de alguns produtos têxteis, casuais e utilizados na área hospitalar e obtiveram concentrações que variavam entre 0,56 e 46 µg/g. Limpiteeprakan & Babel (2016) também avaliaram a prata libertada de diferentes produtos têxteis comerciais, que incluíam sapatos e meias, materiais para automóvel e máscaras hospitalares com nano partículas de prata. As concentrações encontradas variavam entre 0,95 a 2,82 µg/g, tendo o tamanho de nanopartículas e ausência de ligantes no revestimento influência nesse processo de libertação. Por seu lado, Can et al. (2013) apresentaram resultados semelhantes a este estudo, numa aplicação de 5 g/L de zeólitas dopadas com prata em tecidos de algodão. Determinaram que a concentração da solução de desorção foi de 53 ppb em iões de prata.

Comparando os resultados da Tabela 16 com as atividades antimicrobianas apresentadas na Tabela 15, percebe-se que a concentração de iões prata libertados por si só não explica a diferença de comportamento das amostras. Parece óbvio que a concentração de quitosano e a sua forma, assim como os demais agentes de acabamento presentes influenciou a bioatividade apresentada.

4.7 Conclusões

Neste estudo foi sintetizado um compósito composto por quitosano e zeólitas dopadas com prata (CS-SZ) por meio de reticulação iónica com trifosfato de sódio (TPP). O compósito de quitosano com zeólitas apresentava uma forma particular, em que estruturas com dimensões de até 5 µm tinham zeólitas agregadas e envolvidas pelo polímero. A interação do quitosano com as zeólitas nos compósitos foi ainda confirmada pela identificação dos elementos Al e Si e o P nos espectros de EDS.

As CS-SZ em solução, mesmo na menor concentração ensaiada de 2,5 g/L, apresentaram atividade contra *E. coli*, *S. Aureus* e *C. Albicans*. A concentração mínima inibitória do compósito preparadas com 2,5 g/L de zeólitas, foi de 637 µg/mL para *E. coli*, de 318 µg/mL para *S. aureus* e de 637 µg/mL para *C. albicans*. Por sua vez, as concentrações mínimas letais foram de 2250 µg/mL, 318 µg/mL e > 2250 µg/mL respectivamente.

Depois de caracterizadas, as partículas obtidas foram aplicadas em tecidos de algodão e os resultados comparados com os obtidos pela aplicação direta de zeólitas dopadas com prata (SZ) e de SZ aplicadas após incorporação num filme de quitosano. Estes acabamentos foram ainda conjugados com mPCM e seu desempenho avaliado em termos de atividade termorreguladora e antimicrobiana. No caso dos tecidos de algodão obtidos com a aplicação de compósito, confirmou-se que tinham atividade antimicrobiana contra *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* e *T. rubrum*. No entanto, a aplicação de zeólitas com prata sozinhas ou com o filme de quitosano apenas conferiram atividade contra *S. aureus* e *T. rubrum*. Esta diferença de comportamento não pode ser explicada apenas pela concentração de íões de prata desorvidos do material. A forma e concentração em que o quitosano se apresenta no material, a superfície de contacto e a distribuição das zeólitas na matriz são factores a considerar nesta diferença de comportamento.

A fixação das zeólitas no tecido foi melhorada com o uso de quitosano, quer no compósito quer em filme. Por outro lado, a presença dos mPCM melhorou a atividade antimicrobiabna em todos os materiais ainda que tendo diminuído ligeiramente a quantidade de zeólitas fixadas e naturalmente a quantidade de prata libertada. Este efeito sinérgico carece de investigação que se remete para trabalhos futuros. Todos os materiais com mPCM, obtidos pelos diferentes processos apresentaram capacidade de termorregulação.

Referências

- Antonic, T., Subotic, B., Stubicar, N., 1997. Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A. *Zeolites* 18, 291–300.
- Barbosa, G.P., Debone, H.S., Severino, P., Souto, E.B., Da Silva, C.F., 2016. Design and characterization of chitosan/zeolite composite films - Effect of zeolite type and zeolite dose on the film properties. *Mater. Sci. Eng. C* 60, 246–254.
- Benn, T., Cavanagh, B., Hristovski, K., Posner, J.D., Westerhoff, P., 2010. The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. *J. Env. Qual.* 39, 1875–1882.
- Bhumkar, D.R., Pokharkar, V.B., 2006. Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: a technical note. *AAPS PharmSciTech* 7, 1–6.
- Bingshe, X., Wensheng, H., Shuhua, W., Liqiao, W., Husheng, J., Xuguang, L., 2007. Study on the Heat Resistant Property of Ag/4A Antibacterial Agent. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 84, 394–399.
- Calvo, P., Remunan-Lopez, C., Vila-Jato, J.L., Alonso, M.J., 1997. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 125–132.
- Can, C., Körlü, A., Ateş, M., 2013. Use of silver-loaded zeolites in the antibacterial finishing of cotton fabrics. *Tekst. ve Konfeksiyon* 23, 32–37.
- Chen, S., Wu, G., Zeng, H., 2005. Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan-Ag⁺ complex. *Carbohydr. Polym.* 60, 33–38.
- Chung, Y., Su, Y., Chen, C., Jia, G., Wang, H., Wu, J.C.G., Lin, J., 2004. Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacol. Sin.* 25, 932–936.
- Davis, M.E., 2014. Zeolites from a materials chemistry perspective. *Chem. Mater.* 26, 239–245.
- Demirbağ, S., Aksoy, S.A., 2016. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics. *Fibers Polym.* 17, 408–417.
- Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G.A., Sahin, F., Baç, N., 2014. Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 172, 1652–1662.
- Du, W.L., Niu, S.S., Xu, Y.L., Xu, Z.R., Fan, C.L., 2009. Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions. *Carbohydr. Polym.* 75, 385–389.
- Egger, S., Lehmann, R.P., Height, M.J., Loessner, M.J., Schuppler, M., 2009. Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material. *Appl. Environ. Microbiol.* 75, 2973–2976.
- El-Ola, S.M.A., 2008. Recent Developments in Finishing of Synthetic Fibers for Medical Applications. *Des. Monomers Polym.* 11, 483–533.
- Fajardo, A.R., Lopes, L.C., Caleare, A.O., Britta, E.A., Nakamura, C. V., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2013. Silver sulfadiazine loaded chitosan/chondroitin sulfate films for a potential wound dressing application. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 588–595.
- Ferreira, L., Fonseca, A.M., Botelho, G., Aguiar, C.A., Neves, I.C., 2012. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous Mesoporous Mater.* 160, 126–132.
- Gan, Q., Wang, T., Cochrane, C., McCarron, P., 2005. Modulation of surface charge, particle size and morphological properties of chitosan-TPP nanoparticles intended for gene delivery. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 44, 65–73.

- Gomes, J.I.N. da R., Lima, C.J.E., 2012. Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. US008329223B2.
- Grenha, A., Seijo, B., Remuñán-López, C., 2005. Microencapsulated chitosan nanoparticles for lung protein delivery. *Eur. J. Pharm. Sci.* 25, 427–437.
- Grgac, F.S., Katović, A., Katović, D., Bischof-Vukušić, S., 2011. Citric acid crosslinking of cellulose in the presence of zeolite FAU. In: XXII Symposium of Croatian Chemists and Chemical Engineers. Zagreb, p. 1.
- Hanim, S.A.M., Malek, N.A.N.N., Ibrahim, Z., 2016. Amine-functionalized, silver-exchanged zeolite NaY: Preparation, characterization and antibacterial activity. *Appl. Surf. Sci.* 360, 121–130.
- Iqbal, K., Sun, D., 2015. Development of thermal stable multifilament yarn containing micro-encapsulated phase change materials. *Fibers Polym.* 16, 1156–1162.
- Je, J.Y., Kim, S.K., 2006. Chitosan derivatives killed bacteria by disrupting the outer and inner membrane. *J. Agric. Food Chem.* 54, 6629–6633.
- Jiraroj, D., Tungasmita, S., Tungasmita, D.N., 2014. Silver ions and silver nanoparticles in zeolite A composites for antibacterial activity. *Powder Technol.* 264, 418–422.
- Karthikeyan, M., Visagavel, K., Ramachandran, T., Ilangumuran, M., Kirubakaran, M., 2015. Innovation in textiles : integration of nanoencapsulation of PCMs in cotton fabric. In: International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology. pp. 85–91.
- Ko, J.A., Park, H.J., Hwang, S.J., Park, J.B., Lee, J.S., 2002. Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. *Int. J. Pharm.* 249, 165–174.
- Lansdown, A.B.G., 2006. Silver in health care: Antimicrobial effects and safety in use. *Curr. Probl. Dermatol.* 33, 17–34.
- Limpitprakan, P., Babel, S., 2016. Leaching potential of silver from nanosilver-treated textile products. *Environ. Monit. Assess.* 188, 156.
- Mao, H.Q., Roy, K., Troung-Le, V.L., Janes, K.A., Lin, K.Y., Wang, Y., August, J.T., Leong, K.W., 2001. Chitosan-DNA nanoparticles as gene carriers: Synthesis, characterization and transfection efficiency. *J. Control. Release* 70, 399–421.
- Martins, A.F., de Oliveira, D.M., Pereira, A.G.B., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2012. Chitosan/TPP microparticles obtained by microemulsion method applied in controlled release of heparin. *Int. J. Biol. Macromol.* 51, 1127–1133.
- Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T., 2003. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 4278–4281.
- Mi, F.L., Shyu, S.S., Lee, S.T., Wong, T.B., 1999. Kinetic study of chitosan-tripolyphosphate complex reaction and acid-resistive properties of the chitosan-tripolyphosphate gel beads prepared by in-liquid curing method. *J. Polym. Sci. Part B*, 1551–1564.
- Morais, D.S., Guedes, R.M., Lopes, M.A., 2016. Antimicrobial approaches for textiles: From research to market. *Materials (Basel)*. 9, 1–21.
- Morris, N.M., Catalano, E.A., Andrews, B.A.K., 1995. FT-IR Determination of degree of esterification in polycarboxylic acid cross-link finishing of cotton. *Cellulose* 2, 31–39.
- Palmeira-de-Oliveira, A., Passarinha, L.A., Gaspar, C., Palmeira-de-Oliveira, R., Sarmiento, B., Martinez-de-Oliveira, J., Pina-Vaz, C., Rodrigues, A.G., Queiroz, J.A., 2011. The relationship between Candida species charge density and chitosan activity evaluated by ion-exchange chromatography. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 879, 3749–3751.

- Palza, H., 2015. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 2099–2116.
- Panyala, N.R., Peña-Méndez, E.M., Havel, J., 2008. Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health? *J. Appl. Biomed.* 6, 117–129.
- Park, S.-E., Jiang, N., 2010. Morphological Synthesis of Zeolites. In: Cejka, J., Corma, A., Zones, S. (Eds.), *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley, 2010, pp. 131–150.
- Peña, A., Sánchez, N.S., Calahorra, M., 2013. Effects of chitosan on candida albicans: Conditions for its antifungal activity. *Biomed Res. Int.* 2013, 1–15.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., Zou, X., 2004. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydr. Res.* 339, 2693–2700.
- Raafat, D., Von Barga, K., Haas, A., Sahl, H.G., 2008. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. *Appl. Environ. Microbiol.* 74, 3764–3773.
- Rabea, E.I., Badawy, M.E.T., Stevens, C. V., Smagghe, G., Steurbaut, W., 2003. Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. *Biomacromolecules* 4, 1457–1465.
- Ramya, R., Sudha, P.N., Mahalakshmi, J., 2012. Preparation and Characterization of Chitosan Binary Blend. *Int. J. Sci. Res. Publ.* 2, 1–9.
- Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M., Ng, P.K.W., 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5814–5822.
- Saengkiattiyut, K., Rattanawaleedirojn, P., Sangsuk, S., 2008. A Study on Antimicrobial Efficacy of Nano Silver Containing Textile. *C. J. Nat. Sci, Spec. Nanotechnol.* 7, 33–36.
- Saengmee-anupharb, S., Srihirin, T., Thaweboon, B., Thaweboon, S., Amornsakchai, T., Dechkunakorn, S., Suddhasthira, T., 2013. Antimicrobial effects of silver zeolite, silver zirconium phosphate silicate and silver zirconium phosphate against oral microorganisms. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 3, 47–52.
- Sánchez-Silva, L., Sánchez, P., Rodríguez, J.F., 2011. Effective Method of Microcapsules Production for Smart Fabrics. In: Bernardes, M.A.D.S. (Ed.), *Developments in Heat Transfer*. InTech, Shanghai, pp. 649–666.
- Sánchez, P., Sánchez-Fernandez, M.V., Romero, A., Rodríguez, J.F., Sánchez-Silva, L., 2010. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. *Thermochim. Acta* 498, 16–21.
- Shameli, K., Ahmad, M. Bin, Zargar, M., Yunus, W.M.Z.W., Ibrahim, N.A., 2011. Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. *Int. J. Nanomedicine* 6, 331–341.
- Shanmugam, A., Kathiresan, K., Nayak, L., 2016. Preparation, characterization and antibacterial activity of chitosan and phosphorylated chitosan from cuttlebone of *Sepia kobeensis* (Hoyle, 1885). *Biotechnol. Reports* 9, 25–30.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005a. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 2005–2010.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005b. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PGM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 910–915.
- Tekin, R., Bac, N., Warzywoda, J., Sacco, A., 2015. Encapsulation of a fragrance molecule in zeolite X. *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 51–57.
- Uddin, F., 2014. Environmental Concerns in Antimicrobial Finishing of Textiles. *Int. J. Text. Sci.* 3, 15–20.
- Usman, M.S., El Zowalaty, M.E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., Ibrahim, N.A., 2013. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* 8, 4467–

4479.

- Vukušić, S.B., Grgac, S.F., Katović, D., Katović, A., 2011. SEM Characterisation of the Cellulose Material Treated with Polycarboxylic Acid and Zeolite Nanoparticles. *Mater. Sci. Forum* 700, 203–206.
- Wang, Y., 2011. The uniform Si-O coating on cotton fibers by an atmospheric pressure plasma treatment. *J. Macromol. Sci.* 50, 1739–1746.
- Wang, Y.S., Shen, J.H., Lin, J.P., Horng, J.J., 2013. The TG and zeta-potential characterization of silver-zeolite composites for anti-bacterial capability. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111, 1443–1448.
- Wemegah, D.D., Nkrumah, I., Williams, C., Radecka, I., 2013. Antimicrobial Activity of Silver-Zeolite LTA on Heavily-Contaminated Underground Ghanaian. *Int. J. Sci. Res.* 2, 26–31.
- Williams, C., Gagan, M., 2002. Case study: Shape-selective catalysis using zeolites. In: *The Molecular World: Chemical Kinetics and Mechanism*. pp. 230–262.
- Yang, Z., Zeng, Z., Xiao, Z., Ji, H., 2014. Preparation and controllable release of chitosan/vanillin microcapsules and their application to cotton fabric. *Flavour Fragr. J.* 29, 114–120.
- Yassue-Cordeiro, P.H., Zandonai, C.H., Silva, C.F. da, Fernandes-Machado, N.R.C., 2015. Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólitas com prata. *Polímeros* 25, 492–502.
- Yi, Y., Wang, Y., Liu, H., 2003. Preparation of new crosslinked chitosan with crown ether and their adsorption for silver ion for antibacterial activities. *Carbohydr. Polym.* 53, 425–430.
- Ying, B.A., Kwok, Y.L., Li, Y., Zhu, Q.Y., Yeung, C.Y., 2004. Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials. *Polym. Test.* 23, 541–549.
- Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., Zhang, X., 2005. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr. Res.* 340, 1914–1917.
- Zhang, Y., Zhong, S., Zhang, M., Lin, Y., 2009. Antibacterial activity of silver-loaded zeolite A prepared by a fast microwave-loading method. *J. Mater. Sci.* 44, 457–462.
- Zhang, Z., Chen, L., Ji, J., Huang, Y., Chen, D., 2003. Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan. *Text. Res. J.* 68, 1103–1106.
- Zhu, G., Qiu, S., Yu, J., Sakamoto, Y., Xiao, F., Xu, R., Terasaki, O., 1998. Synthesis and Characterization of High-Quality Zeolite LTA and FAU Single Nanocrystals. *Chem. Mater.* 10, 1483–1486.
- Zille, A., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Esteves, M.F., Silva, C.J., Souto, A.P., 2014. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles. *Mater. Res. Express* 1, 1–38.

Capítulo V

Avaliação das propriedades de conforto térmico dos materiais acabados com a conjugação de materiais de mudança de fase e agentes antimicrobianos

A informação incluída neste capítulo foi usada na publicação:

Scacchetti FAP et al. Evaluation of the thermal comfort properties of finished materials with the conjugation of phase change materials and antimicrobial agents (em preparação).

Resumo

O estudo teve como propósito a avaliação de propriedades estacionárias de conforto térmico para os materiais desenvolvidos com múltiplas funcionalidades. Os tecidos de algodão foram funcionalizados com microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM) e combinados com diferentes agentes antimicrobianos. As funcionalizações foram aplicadas pelo processo *pad-dry-cure*. Foram avaliadas as propriedades de condutividade térmica, resistência térmica e a absortividade térmica utilizando o Alambeta. avaliou-se também a permeabilidade ao ar e permeabilidade ao vapor de água dos tecidos. Os resultados foram analisados e indicaram que as propriedades térmicas sofreram alterações relacionadas a introdução de mPCM nas amostras tratadas, mas os acabamentos antimicrobianos também interferiam nos resultados obtidos. Como era de prever, os acabamentos contribuíram para uma diminuição na permeabilidade das amostras estudadas sem contudo comprometer a respirabilidade dos materiais.

Palavras-chave: algodão; condutividade térmica; resistividade térmica; absortividade térmica; permeabilidade; mPCM; antibacteriano.

5.1 Introdução

O desenvolvimento e as expectativas em relação às características funcionais e de desempenho dos produtos têxteis tem aumentando constantemente (Filgueiras et al., 2008; Gulrajania and Gupta, 2011; Sánchez-Silva et al., 2011). Contribuindo neste sentido, desenvolveram-se materiais multifuncionais com propriedades termorreguladoras e antimicrobianas utilizando diferentes estratégias de acabamento. Para isso, usando processos de acabamento, fez-se a aplicação de microcápsulas de materiais de mudança de fase (mPCM), combinados com diferentes agentes antimicrobianos. Assim, usaram-se zeólitas dopadas com prata, compósitos de quitosano com zeólitas dopadas com prata, óleo de tomilho encapsulado em MCT- β -ciclodextrinas e TiO_2 , em diferentes combinações de aplicação. O presente estudo teve como propósito a avaliação do comportamento destes novos materiais em termos de conforto.

O conforto conferido pelos materiais têxteis, ainda que de reconhecida importância e muito estudado, é difícil de descrever. Normalmente refere-se à contribuição para a harmonia física, fisiológica e psicológica do ser humano com o ambiente que o rodeia. Assim, é a percepção subjetiva de várias sensações onde assumem importância nos aspetos termofisiológicos em que a sensação de bem-estar depende de fenómenos de gestão de humidade e de transferência de calor através do material (Hatch, 1993; Li, 2001; Slater, 1985).

As propriedades das fibra e dos fios, a estrutura dos materiais e tratamentos de acabamento a que são sujeitos influenciam a medição das propriedades térmicas e de permeabilidade dos materiais (Alay et al., 2012; Li, 2001; Slater, 1979). A condutividade, resistência e absorvidade térmicas são parâmetros que medem o conforto térmico dos têxteis. O conceito da sensação quente-frio no primeiro contacto com a superfície foi primeiro apontado por Kawabata e Akagi (1977) e mais tarde objectivado por Hes (1989), que introduziu a quantificação desta propriedade a que chamou "absorvidade térmica".

A aplicação de materiais de mudança de fase é interessante para aumentar a sensação de frescura no uso de *sportswear* num clima mais quente. Na realidade alteram as propriedades do material no sentido de diminuir a resistência térmica, aumentando a condutividade térmica e absorvidade (Mondal, 2008; Onofrei et al., 2010). Mas, o seu desempenho também depende do equilíbrio conseguido com outras propriedades, tais como, a permeabilidade ao ar e ao vapor de água (Li, 2001; Wang et al., 2006).

Neste trabalho avaliou-se a permeabilidade ao ar e ao vapor de água assim como as propriedades de conforto térmico dos materiais. Os resultados indicaram que o conforto térmico dos materiais foi melhorado em todas as amostras tratadas comparativamente com o algodão sem tratamento. Globalmente a conjugação de acabamentos é benéfica em termos de conforto térmico. Por outro lado, o menor impacto nas propriedades de permeabilidade ao ar e à água foi conseguida nos acabamentos com a combinação de mPCM e filme de quitosano com zeólitas dopadas com prata, sugerindo serem estas as opções mais interessantes de entre as testadas para o desenvolvimento destes materiais.

5.2 Experimental

5.2.1 Materiais e processos de acabamento

Os tecidos de algodão utilizados (Têxtil Belém, Brasil), de 585 g/m², com 47 e 17 fios/cm (teia e densidade de trama). As amostras foram tratadas com microcápsulas de melamina-formaldeído (MF) de PCM fornecidas por Micrópolis Devan (Portugal) em todos os processos. Combinação com a monoclorotriazinil- β -ciclodextrina (MCT- β -CD) da Wacker & Chemie Ltd. (Espanha), ou nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂ NP, Aeroxide, P25) adquiridas na Quimidroga (Espanha) ou com as Zeólitas dopadas com prata (SZ) (fornecidas pelo departamento de Física da Uminho), além do quitosano para algumas aplicações (320 Mw, viscosidade 800 cps) Chitoclear® 42030, adquirido da Primex (Islândia).

A tabela 17 descreve as amostras e respectivas condições de aplicação em termos de formulação de acabamento usado. Todos os acabamentos foram feitos por *pad-dry-cure* num Foulard (4 bar, 6 m/min, *pick-up* 90%). As amostras foram secas a 100°C durante 3 minutos e reticuladas a 140°C durante 2 minutos. No final foram enxaguadas em água abundante e secas ao ar.

Tabela 17. Descrição das amostras e condições de aplicação

Amostra	Composição de acabamento	Condições de aplicação
A	Não tratado	-
B	mPCM	300 g/L PCM
C	mPCM e MCT- β -CD	300 g/L PCM e 30 g/L MCT- β -CD
D	mPCM e TiO ₂ NP	300 g/L PCM e 6% TiO ₂ NP (w/w)
E	mPCM e SZ	300 g/L PCM e 2,5% SZ (w/w)
F	mPCM, filme de quitosano-SZ	300 g/L PCM, 250g/L quitosano (0,2%) e 2,5% SZ (w/w)
G	mPCM e compósitos de quitosano-zeólitas	300 g/L PCM e, 500g/L compósito quitosano-zeólitas

5.2.2 Avaliação das propriedades relacionadas com conforto térmico dos materiais

A condutividade térmica, a resistência térmica e a absorvidade térmica das amostras foram medidas no equipamento Alambeta. A permeabilidade ao ar foi determinada usando o Textest FX 3300 Tester, de acordo com a norma ISO 9237:1995. Os testes foram realizados com a mesma pressão de 100 PA. A permeabilidade ao vapor de água foi testada utilizando o equipamento Labthink TSY-W1, seguindo o procedimento de ensaios descrito na BS 7209:1990.

Para cada um dos parâmetros medidos, os ensaios foram repetidos 30 vezes, escolhendo aleatoriamente diferentes partes das amostras. Os provetes tinham sido previamente acondicionados sob atmosfera padrão. O número de ensaios, 30 para cada variável estudada, foi definido para garantir que, de acordo com o teorema do limite central, as médias das amostras retiradas aleatoriamente de cada população seguem uma distribuição normal (Callegari-Jacques, 2003; Hall et al., 2011). Procedeu-se depois à análise de variância (Anova), considerando um valor p menor que 0,05. Finalmente, foi aplicado o teste de Tukey para comparação dos valores de médias obtidos. Toda a análise estatística de dados foi feita utilizando o OriginPro.

5.3 Análise dos Resultados e Discussão

Neste estudo, foram avaliadas as propriedades de conforto térmico de tecidos de algodão acabados com mPCM e agentes antimicrobianos. As amostras foram analisadas sob condições de estado estacionário, avaliando-se a condutividade térmica, resistência térmica, absorvidade térmica. Procedeu-se de igual forma à determinação da permeabilidade ao ar e da permeabilidade ao vapor de água.

5.3.1 Condutividade térmica

Os valores obtidos para a condutividade térmica das amostras acabadas mostram-se na Figura 50. Este parâmetro indica a capacidade de condução do calor dos materiais sólidos e é largamente dependente da sua estrutura (Mangat et al., 2015). Analisando os resultados obtidos, nota-se que houve um aumento da condutividade térmica em todas as amostras acabadas. Sendo o material têxtil base o mesmo, antes e depois do tratamento, as alterações registadas nesta propriedade podem ser diretamente imputadas aos acabamentos realizados. É sabido que a incorporação de PCMs nos materiais têxteis oferece conforto térmico aos utilizadores.

De acordo com a análise estatística destes resultados, o aumento registado na condutividade térmica das amostras funcionalizadas, quando comparadas com o algodão padrão, é estatisticamente significativo para todos os tratamentos realizados, considerando-se um nível de significância $\alpha = 0,05$, tal como se pode constatar pela análise.

Quando comparamos os tratamentos entre si (Figura 50b), observa-se que, apesar de todas as amostras funcionalizadas com mPCM apresentarem maior condutividade térmica, o maior aumento registrou-se para a amostra F, tratada com a combinação de mPCM, filme de quitosano com zeólitas dopadas com prata, mas sem diferença estatisticamente significativa quando comparada com as amostras G, E e D, referentes aos tratamento com mPCM e compósitos de quitosano-zeólitas, mPCM e zeólitas dopadas com prata e mPCM com nanopartículas de TiO_2 , respectivamente.

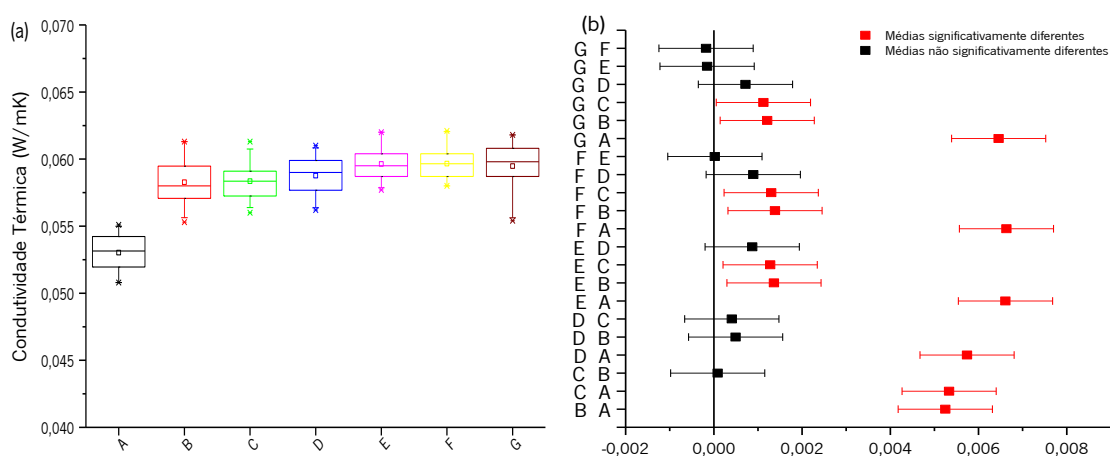


Figura 50. a) Valores médios para a condutividade térmica das amostras b) Diferença das médias da condutividade térmica entre pares de amostras.

5.3.2 Resistência térmica

A resistência térmica das amostras apresenta-se na figura 51, abaixo. As diferenças de resistência térmica registadas entre as amostras tratadas e a amostra não tratada revelaram-se estatisticamente significativas, considerando-se um nível de significância $\alpha = 0,05$. No entanto, as amostras tratadas com a combinação de mPCM, com zeólitas dopadas com prata, filme de quitosano e zeólitas dopadas, compósitos quitosano-zeólitas e amostras tratadas apenas com mPCM não apresentaram diferenças significativas estatisticamente. A amostra D, apresentou um melhor desempenho neste parâmetro, ainda que não apresente diferenças estatisticamente significativas quando comparada com a amostra C.

A resistência térmica é uma das propriedades mais importantes para medir a capacidade de retenção de calor dos materiais (Slater, 1979). Materiais com maior resistência térmica, permitem minimizar a perda de calor entre o corpo e o ambiente, uma vez que a transferência de calor ocorre mais lentamente (Slater, 1977). A presença das mPCM no algodão pareceu facilitar a dissipação de calor e os materiais acabados apresentaram uma menor resistência térmica quando comparados as amostras sem acabamento (Onofrei et al., 2011).

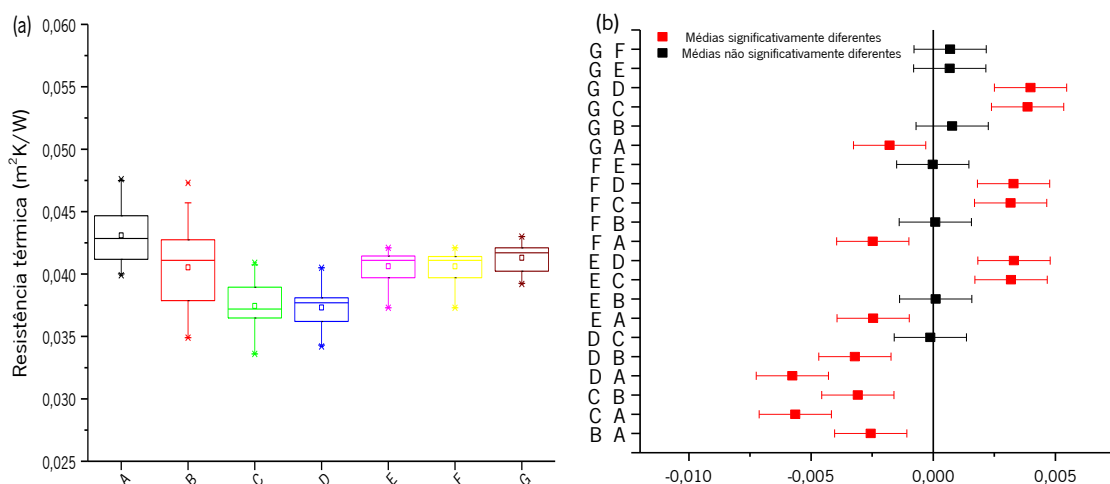


Figura 51. a) Valores médios para a resistência térmica das amostras b) Diferença das médias da resistência térmica entre pares de amostras.

5.3.3 Absortividade térmica

A absortividade térmica é o um parâmetro que permite concluir acerca da sensação de quente/frio proporcionada no primeiro contato com os materiais (Hes and Dolezal, 1989; Mangat et al., 2016).

Assim, valores mais elevados de absorvidade térmica significam que os tecidos sugerem a sensação de frescura ao toque. Mas esta propriedade também está relacionada com a estrutura e a composição do tecido (Abreu et al., 2014).

Os resultados obtidos para a absorvidade térmica das amostras testadas apresentam-se na Figura 52, mostrando que os diferentes tratamentos apresentam resultados médios estatisticamente diferentes, a um nível de significância $\alpha = 0,05$, quando comparadas entre si, com exceção das amostras tratadas com a combinação de mPCM, com zeólitas dopadas com prata, filme de quitosano e zeólitas dopadas, compósitos de quitosano-zeólitas além do par de amostras tratadas com mPCM e amostras tratadas com mPCM e MCT- β -CD. Assim, de uma forma geral podemos afirmar que as amostras tratadas proporcionam um toque mais fresco que a não tratada.

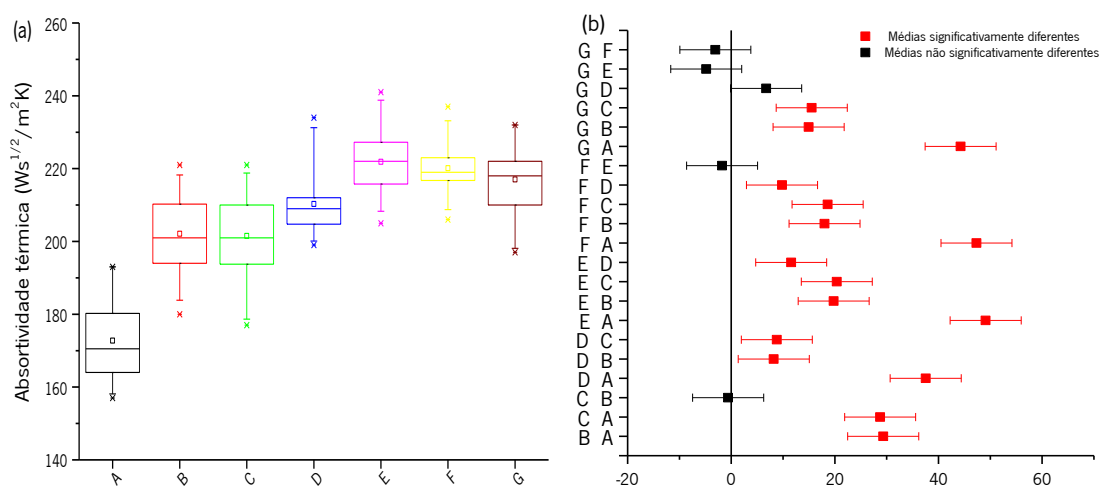


Figura 52. a) Valores médios para a absorvidade térmica das amostras b) Diferença das médias da absorvidade térmica entre pares de amostras.

Os acabamentos dos materiais podem influenciar a absorvidade térmica, sempre que ocorra uma alteração da sua superfície. Isso pode acontecer, por exemplo, se houver um aumento da rugosidade (Yovanovich and Rohsenow, 1984). Nesse caso, o contacto entre as superfícies irá ocorrer através de micro zonas de contacto, que representam apenas uma fração da área superficial total dos materiais. Não considerando o fluido intersticial e a transferência de calor por radiação, a transferência de energia processar-se-á apenas através de micro zonas de contacto, condicionando diretamente o fluxo de calor que poderá ocorrer quando os materiais estabelecem contacto entre si. O aumento da área de contato, por sua vez, permite que uma maior quantidade

de calor possa passar através do tecido, produzindo consequentemente uma maior sensação de frescura quando ocorre o contacto com a sua superfície (Mangat et al., 2016). Assim, a regularidade da superfície do material funcionalizado vai influenciar as suas propriedades térmicas. As amostras acabadas quando comparadas com amostra de algodão não tratado, apresentaram maior condutividade e absorvidade e menor resistência térmica, modificando suas propriedades. Este tipo de influência foi também descrito por Hes & Lu (2004), Onofrei et al. (2011), Alay et. al. (2012) e Abreu et. al. (2014).

Apresentados os resultados das propriedades térmicas, convém referir que a análise aqui descrita apresenta algumas fragilidades resultantes de limitações do equipamento de medida, o que pode influenciar os resultados obtidos como descrito por Boguslawska-Baczek & Hes (2013), uma vez que o diferente nível de emissividade das placas influencia a transferência de calor por radiação entre as placas e pode interferir nas medições da condutividade térmica e resistência térmica de determinados materiais porosos.

5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água

A gestão de humidade do material é um indicador do nível de conforto conferido pelos materiais têxteis. A permeabilidade ao vapor de água é essencial para a sensação de conforto uma vez que facilita a evaporação do suor à superfície da pele, facilitando o mecanismo de autoregulação térmica do corpo humano (Slater, 1977).

Os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água das amostras são apresentados na Figura 53. Todas as amostras funcionalizadas apresentaram uma ligeira diminuição na permeabilidade ao vapor de água quando comparadas com o algodão sem tratamento. A permeabilidade ao vapor de água é uma das propriedades dos materiais que podem ser alteradas pela realização dos acabamentos (Slater, 1977). Neste caso, os tratamentos funcionaram como um revestimento que bloqueia os poros do material. A adição de mPCM e dos outros agentes de acabamento à superfície tiveram assim influência direta nestes resultados. Isto já havia sido observado por outros investigadores quando aplicavam mPCM na funcionalização de materiais (Chung and Cho, 2004; Shin et al., 2005a).

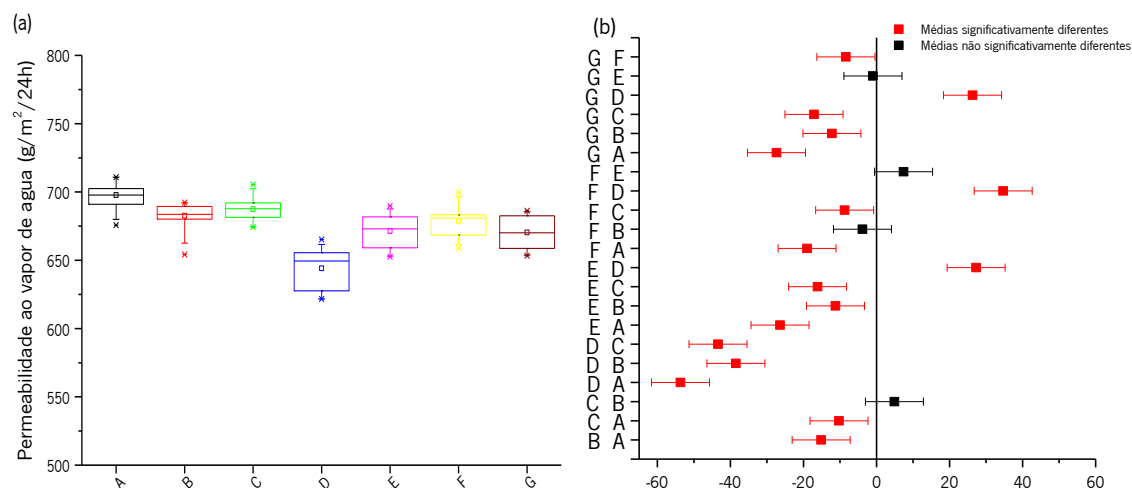


Figura 53. a) Valores médios para a permeabilidade ao vapor de água das amostras b) Diferença das médias da permeabilidade ao vapor de água entre pares de amostras.

Todos os valores médios são significativamente diferentes, a um nível de significância $\alpha = 0,05$, quando comparados com as amostras de controlo. Comparando as amostras tratadas com a não tratada, a amostra C, tratada com mPCM e MCT- β -CD (que não é significativamente diferente da amostra B, tratada com mPCM) apresentou a maior proximidade em valor médio das amostras não tratadas, uma vez que a extensão de recobrimento da superfície foi menor devido às características do acabamento. Por outro lado, as amostras tratadas com mPCM e TiO_2 NP apresentaram o menor valor de permeabilidade ao vapor de água após realização do acabamento.

Os pares de amostras tratadas com mPCM comparadas as amostras tratadas com mPCM e filme de quitosano com zeólitas, as amostras tratadas com mPCM e zeólitas dopadas com prata comparadas as tratadas com mPCM e filme de quitosano com zeólitas, e também as amostras tratadas com mPCM e zeólitas dopadas com prata comparadas as amostras tratadas com mPCM e composto de quitosano-zeólitas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si.

5.3.5 Permeabilidade ao ar

A Figura 54 mostra os resultados da permeabilidade ao ar dos materiais tratados e da amostra de controlo. O facto dos agentes de acabamento aplicados sobre os materiais poderem tapar os seus poros pode contribuir para uma diminuição da permeabilidade ao ar. Isso reflete-se num

decréscimo estatisticamente significativo dos índices de permeabilidade ao ar observados para as amostras funcionalizadas.

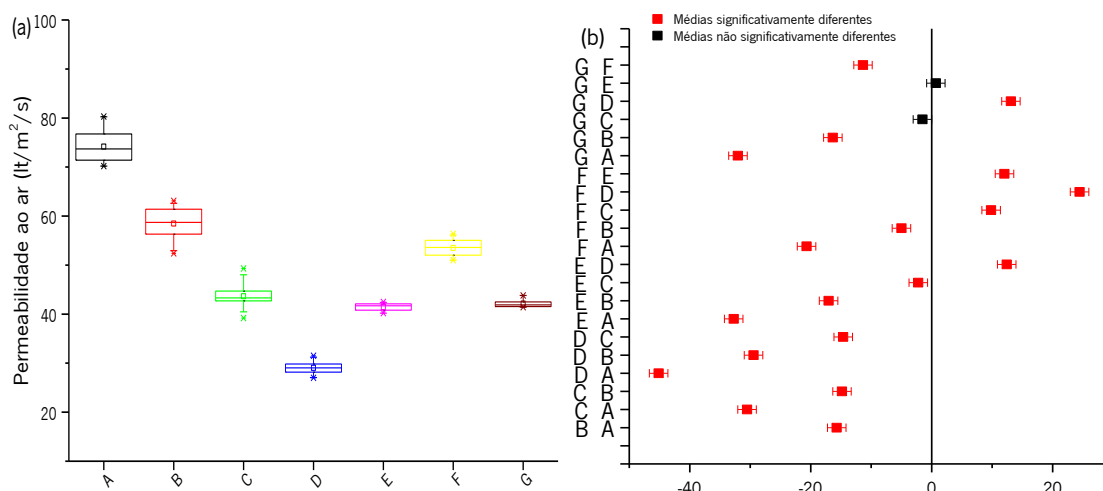


Figura 54. a) Valores médios para a permeabilidade ao ar das amostras b) Diferença das médias da permeabilidade ao ar entre pares de amostras.

Os valores apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, nível de significância $\alpha = 0,05$. Quando comparadas entre si as amostras avaliadas apresentam diferenças estatisticamente significativas no índice de permeabilidade ao ar, com exceção das amostras G, tratadas com mPCM e compostos de quitosano-zeólitas comparadas as amostras E, correspondentes ao acabamento com mPCM e zeólitas dopadas e também da amostra G com a amostra C, mPCM com MCT- β -CD. O acabamento que mais comprometeu a respirabilidade do material foi o que usou mPCM e nanopartículas de TiO_2 . Neste, o efeito de recobrimento dos poros poderá ter sido mais eficiente e por isso explica o facto da permeabilidade ao ar ter ficado mais comprometida.

Quanto menor a permeabilidade ao ar, maior será o desconforto resultante da transpiração (Gao, 2014). Este parâmetro também está estreitamente relacionado com a permeabilidade ao vapor de água e em conjunto determinam a capacidade de gestão de humidade do material. Além disso, existe uma proporcionalidade inversa com a resistência térmica, tal como referenciado por Slater (1979).

5.4 Conclusões

Pela análise estatística dos resultados obtidos referentes às propriedades térmicas e de gestão de humidade das amostras produzidas com os diferentes acabamentos desenvolvidos, envolvendo a aplicação de mPCM isoladas e mPCM conjugadas com diferentes agentes antimicrobianos, pode concluir-se que:

- Todas as amostras revelaram alterações nas suas propriedades mais diretamente relacionadas com o conforto térmico. Exibiram maior condutividade térmica, maior absortividade térmica e menor resistência térmica, apresentando-se por isso mais frescas ao toque que o algodão padrão. Este comportamento deveu-se à presença de mPCM nos materiais, mas também foi influenciada pelos outros agentes de acabamento. Sendo as amostras que combinaram mPCM com zeólitas dopadas de prata, ou combinadas com filme de quitosano e zeólitas e também as amostras combinadas com compósitos de quitosano-zeólita obtiveram melhor desempenho sem uma diferença estatisticamente significativa em relação ao comportamento de termorregulação.
- Os acabamentos traduziram-se numa diminuição da permeabilidade ao ar e ao vapor de água. A qualidade do revestimento em termos de eficiência de recobrimento e penetração nos poros do material determinaram a dificuldade de dissipar o vapor de água e o ar. No presente estudo, a aplicação de nanopartículas de TiO_2 com o mPCM foi o acabamento que mais negativamente influenciou as propriedades de gestão de humidade. Em contrapartida, os acabamentos com apenas a adição de mPCM ou combinados com as MCT- β -CD obtiveram um comportamento de permeabilidade mais próxima das amostras sem funcionalização.

Convém, contudo, salientar que embora o trabalho feito permita comparar os diferentes acabamentos no que se refere às propriedades estudadas, seria de todo conveniente aprofundar a análise do conforto destes materiais com outros testes que simulem as condições reais de utilização. Seria interessante, nesse sentido, avaliar uma peça confeccionada com estes materiais utilizando um manequim térmico.

Referências

- Abreu, I., Ribeiro, P., Abreu, M., 2014. Scrub suits vs clean air suits – a thermal properties. In: 7th International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles. pp. 1–7.
- Alay, S., Alkan, C., Göde, F., 2012. Steady-state thermal comfort properties of fabrics incorporated with microencapsulated phase change materials. *J. Text. Inst.* 103, 757–765.
- Bogusławska-Baczek, M., Hes, L., 2013. Determination of heat transfer by radiation in textile fabrics by means of method with known emissivity of plates. *J. Ind. Text.* 44, 115–129.
- Callegari-Jacques, S.M., 2003. *Bioestatística Princípios E Aplicações*, AGE-Asse. ed. Artmed, Porto Alegre.
- Chung, H., Cho, G., 2004. Thermal Properties and Physiological Responses of Vapor-Permeable Water-repellent fabrics Treated with Microcapsule-Containing PCMs. *Text. Res. J.* 74, 571–575.
- Filgueiras, A.P.A., Fanguero, R., Soutinho, F., 2008. A importância de fibras e fios no design de têxteis destinados à prática desportiva. *Estud. em Des.* 15, 1–20.
- Gao, C., 2014. Fashion and Function : Challenges Faced By Textiles Incorporated With. In: Varheenmaa, M. (Ed.), *Cientific Conference on Smart and Functional Textiles*. pp. 7–9.
- Gulrajania, M.L., Gupta, D., 2011. Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian J. Fibre Text. Res.* 36, 388–397.
- Hall, A., Neves, C., Pereira, A., 2011. *Análise de Variância*. In: *Grande Maratona de Estatística No SPSS*. Escolar Editora, p. 360.
- Hatch, K.L., 1993. *Textile Science*. West Publishing Company, New York, USA.
- Hes, L., Dolezal, I., 1989. New Method Thermal and Equipment for Measuring Properties of Textiles. *Coll. Mech. Text. Eng.* 42, 71–75.
- Hes, L., Lu, B.I., 2004. Using a Thermal Simulator to Determine the Amount of Time that Humans are Thermally Protected by Fabrics Containing Phase Change Materials. *RJTA* 8, 51–56.
- Kawabata, S., Akagi, Y., 1977. The standardization and analysis of handevaluation. *J. Text. Mach. Soc. Japan* 23, 51–55.
- Li, Y., 2001. The Science of Clothing Comfort. *Text. Prog.* 31, 1–135.
- Mangat, A., Hes, L., Bajzik, V., 2016. Effect of Biopolishing on Warm–Cool Feeling of Knitted Fabric: A Subjective and an Objective Evaluations. *Autex Res. J.* 1, 6–13.
- Mangat, M.M., Hes, L., Bajzik, V., 2015. Thermal resistance models of selected fabrics in wet state and their experimental verification. *Text. Res. J.* 85, 200–210.
- Mondal, S., 2008. Phase change materials for smart textiles - An overview. *Appl. Therm. Eng.* 28, 1536–1550.
- Onofrei, E., Rocha, A.M., Catarino, A., 2010. Textiles integrating pcms – A review. *Technology Lx*, 109–110.
- Onofrei, E., Rocha, A.M., Catarino, A., 2011. The influence of knitted fabrics' structure on the thermal and moisture management properties. *J. Eng. Fibres Fabr.* 6, 10–22.
- Sánchez-Silva, L., Sánchez, P., Rodríguez, J.F., 2011. Effective Method of Microcapsules Production for Smart Fabrics. In: Bernardes, M.A.D.S. (Ed.), *Developments in Heat Transfer*. InTech, Shanghai, pp. 649–666.
- Shin, Y., Yoo, D.I., Son, K., 2005. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated Phase Change Materials (PGM). IV. Performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 910–915.

Slater, K., 1977. Comfort properties of textiles. Text. Prog. 77, 1–70.

Slater, K., 1979. THE ASSESSMENT OF COMFORT. J. Text. Inst. 77, 157–171.

Slater, K., 1985. Human comfort. Thomas Springfield, USA.

Wang, S.X., Li, Y., Hu, J.Y., Tokura, H., Song, Q.W., 2006. Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing. Polym. Test. 25, 580–587.

Yovanovich, M.M., Rohsenow, W.M., 1984. Influence of Surface Roughness and Waviness Upon Thermal Contact Resistance.

Capítulo VI

Observações finais e Perspectivas futuras

Considerações finais

O desenvolvimento de materiais multifuncionais coloca novos desafios ao processamento têxtil, quer em termos de conceção quer de desenvolvimento do produto. Isto, porque implica o cumprimento dos requisitos necessários à sua utilização, mas produzido por processos que se desejam simples, inovadores, rentáveis, ecológicos e sustentáveis.

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um tecido multifuncional destinado à confecção de vestuário desportivo usado na prática de artes marciais. Através de processos de acabamento facilmente implementáveis nas unidades industriais têxteis, pretendeu-se desenvolver tecidos de algodão com propriedades antimicrobianas que permitissem reduzir o desenvolvimento e proliferação de microrganismos e obter melhorias ao nível do conforto térmico percebido pelo utilizador durante a prática desportiva de artes marciais sem, contudo, descaracterizar os tecidos regulamentados para a prática da modalidade. Pretendeu-se ainda que os materiais desenvolvidos pudessem ser utilizados noutras áreas de atividade em que estas características fossem relevantes.

Assim, desenvolveram-se diferentes estratégias de acabamento, em que materiais de mudança de fase foram aplicados aos materiais conjugados com diferentes agentes ativos. Em diferentes processos de aplicação destacaram-se óleos essenciais, como o óleo de tomilho, livre e encapsulado em ciclodextrinas, dióxido de titânio (TiO_2) e zeólitas com nanopartículas de prata. Sintetizou-se ainda um novo compósito de quitosano com zeólitas dopadas com prata, que depois de convenientemente caracterizado foi aplicado também ao algodão.

Todos os materiais desenvolvidos foram caracterizados usando técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termografia de infravermelho (IR) e microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDX). O impacto do acabamento na hidrofiliidade dos materiais foi avaliado através de medição do ângulo de contacto.

Foram também utilizadas outras técnicas analíticas, de acordo com a funcionalização específica, que permitiram determinar o comportamento electrocinético das partículas de compósito sintetizado, a capacidade fotocatalítica do TiO_2 e a libertação controlada do óleo de tomilho.

Em todos os materiais foram avaliadas as propriedades estacionárias relacionadas com o conforto, comparando as amostras em termos do desempenho apresentado no que se referia à

condutividade térmica, à resistência térmica e à absortividade térmica, assim como para a permeabilidade ao ar e permeabilidade ao vapor de água que apresentavam. Para além disso foi determinada a atividade antimicrobiana que apresentavam contra bactérias e fungos.

Do trabalho desenvolvido resultaram tecidos de algodão funcionalizados com mPCM e o óleo de tomilho encapsulado com ciclodextrinas que apresentaram para além de conforto térmico adicional, propriedades antimicrobianas, fitotóxicas e insecticidas elevadas, atribuídos pela presença de compostos fenólicos, especialmente o timol e carvacrol. A encapsulação do agente ativo usada mostrou-se uma estratégia interessante de modelação de libertação do agente ativo, devido ao processo de ligação simples em condições relativamente suaves.

Desenvolveram-se também tecidos de algodão por uma aplicação em duas etapas de mPCM e nanopartículas de TiO_2 . dotados de ação bacteristática atribuída a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 . Quando irradiados por UV e em contato com as células microbianas apresentaram ação contra *S. aureus* e *E. coli*. A incorporação dos mPCM no material potenciou a atividade antimicrobiana apresentada. Os tecidos acabados apresentaram também melhoria nas propriedades de autolimpeza embora este efeito não se mostrasse sólido às lavagens.

Os tecidos de algodão foram ainda funcionalizados por aplicação conjunta de mPCM e zeólitas dopadas com prata. Este acabamento foi comparado com dois outros: um em que as zeólitas eram aplicadas com um filme de quitosano e outro em que um compósito de quitosano com zeólitas sintetizado para o efeito era aplicado em condições de processo equivalentes. Destaca-se o desenvolvimento e caracterização neste novo compósito obtido por um processo de gelificação iónica do quitosano com TPP. Salienta-se que dos tecidos tratados, o acabado com o compósito apresentou atividade contra *E. coli*, *S. Aureus*, *C. Albicans* e *T. rubrum* enquanto a aplicação das zeólitas com prata diretamente em concentração semelhante não mostraram atividade contra nenhum dos microrganismos testado.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que as estratégias de funcionalização adotadas permitiram obter tecidos de algodão com propriedades antimicrobianas e termorreguladoras, com características de hidrofiliidade e respirabilidade que poderão ser utilizados em aplicações na área da saúde e bem-estar sem prejuízo do seu contributo para vestuário desportivo. De facto, a análise das propriedades diretamente relacionadas com o conforto térmico dos materiais desenvolvidos confirmou que todas as amostras funcionalizadas revelaram alterações estatisticamente

significativas para as propriedades, apresentando-se mais frescas ao toque que o algodão padrão. Contudo, mostraram uma ligeira diminuição da permeabilidade ao ar e ao vapor de água com exceção do acabamento com libertação controlada de óleo de tomilho com ciclodextrinas que foi o que menos alterou as propriedades relacionadas com a gestão de humidade do material.

Perspectivas futuras

No âmbito do presente trabalho constatou-se o imenso potencial dos acabamentos funcionais para um melhor desempenho dos materiais têxteis em aplicações específicas. Mas, todo o trabalho científico deve ser visto como um meio de contribuição e difusão de conhecimento contínuo e jamais como definitivo ou concluído.

O estudo pôde confirmar a capacidade antimicrobiana de têxteis funcionalizados com compostos naturais, como o óleo essencial de tomilho e o quitosano, potencialmente biodegradáveis e biocompatíveis. Mas neste universo de compostos muito mais agentes ativos podem ser explorados, devendo o estudo estender-se à sua aplicação, eventualmente usando outras estratégias de encapsulação. Falta também analisar a solidez de deste tipo de materiais com detalhe, sobretudo se se pretender estender a sua aplicação a outros contextos para além do objectivo central deste trabalho que não implicava lavagens frequentes nem requisitos especiais de agentes de conservação e cuidado.

A síntese do compósito com quitosano pretendeu responder à necessidade crescente, até por imperativos legislativos, de se usarem alternativas às nanopartículas metálicas. No entanto, outras reações e outros polímeros poderão ser testados. De facto, este foi apenas o início de uma linha de investigação que se prevê promissora, relativa a conjugação de diferentes zeólitas e matrizes poliméricas, para obter o efeito sinérgico da ação moldelada da libertação de iões, assegurando bioatividade, mas diminuindo significativamente o risco de efeitos adversos associados ao uso excessivo de prata.

Relativamente ao conforto térmico, o estudo em manequim térmico complementaria o estudo aqui realizado. Convém não esquecer que a validação destes materiais para utilizações médicas e cosméticas, que seria interessante pelo valor acrescentado inerente a este tipo de produtos, implicaria estudos cuidadosos referentes à sua biocompatibilidade e toxicidade. Também esta vertente deverá ser incluída em trabalhos futuros.

